

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NANOPARTICULES DE
 $\text{Cu}_{1.0}(\text{In}_{1.05-x}\text{Al}_x)\text{S}_{2.1}$ POUR APPLICATION DANS DES CELLULES
PHOTOVOLTAÏQUES

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR
MARY HANNA

AOÛT 2016

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.07-2011). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de maîtrise, Pr. Benoît Marsan, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, pour avoir fait part de son expertise scientifique et spécialement pour sa présence et sa disponibilité. J'aimerais aussi le remercier d'avoir assemblé un merveilleux groupe d'étudiants. Merci à mes collègues de laboratoire : Hayet Cherfouh, Sana Dhaybi, Caroline Sauvé, Pierre-Michel Jalbert, Vincent Cadiou et Kassoum Sangare.

Mes remerciements vont ensuite aux membres du jury, qui ont agréé à l'évaluation de ce projet de recherche.

J'aimerais aussi remercier les membres du personnel technique du département de chimie pour leur assistance avec les divers appareils d'analyse, spécialement Gwenaël Chamoulaud. Un merci particulier à Michel Preda pour sa contribution au niveau des analyses DRX. Je tiens également à remercier l'Institut de Recherche d'Hydro-Québec ainsi que le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada et ce, via le Photovoltaic Innovation Network pour le support financier.

Finalement, je tiens à remercier mon mari, mes parents et ma famille pour leur support et encouragements constants durant ces années.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	x
LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACCRONYMES	xi
RÉSUMÉ	xiv
CHAPITRE I	
INTRODUCTION	1
1.1 Bilan énergétique actuel	1
1.2 Énergie solaire.....	5
1.3 Effet photovoltaïque.....	8
1.4 Jonction semi-conducteur/électrolyte.....	11
1.5 Les piles solaires	16
1.5.1 Cellules photovoltaïques à jonction solide-solide.....	18
1.5.2 Cellules photovoltaïques électrochimiques.....	30
1.5.3 Cellules à colorant photosensible.....	33
1.6 Semi-conducteurs chalcopyrites.....	36
1.7 Propriétés du CuInS_2	40
1.8 Propriétés du Cu(In,Al)S_2	43
1.9 Objectifs du projet de recherche	45
CHAPITRE II	
MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	47
2.1 Méthode de synthèse	47

2.1.1	Mode opératoire.....	48
2.2	Méthodes de caractérisation	58
2.2.1	Caractérisation chimique.....	58
2.2.2	Caractérisation physico-chimique	59
2.2.3	Caractérisation optique.....	64
2.2.4	Préparation des électrodes.....	66
2.2.5	Préparation de la solution électrolytique	72
2.2.6	Caractérisation électrochimique	76
2.2.7	Détermination du potentiel de l'électrode de référence	90
2.2.8	Détermination du potentiel d'équilibre du couple redox T^+/T_2	92
CHAPITRE III		
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SEMICONDUCTING		
	$Cu_{1.0}(In_{1.05-x},Al_x)S_{2.1}$ NANOPARTICLES AND FILMS	94
3.1	Résumé de l'article.....	94
3.2	Synthesis and characterization of semiconducting $Cu_{1.0}(In_{1.05-x},Al_x)S_{2.1}$ nanoparticles and films	95
3.2.1	Abstract	96
3.2.2	Introduction	97
3.2.3	Experimental details	100
3.2.4	Characterization	105
3.2.5	Results and discussion.....	107
3.2.6	Conclusion.....	124
3.2.7	Acknowledgments.....	125
3.2.8	Appendix	126
3.2.9	References	127
CHAPITRE IV		
	CONCLUSION	132

4.1	Sommaire	132
4.2	Travaux futurs	135
ANNEXE A		
	FIGURES COMPLÉMENTAIRES AUX RÉSULTATS.....	136
	RÉFÉRENCES	141

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1.1 Apports des différentes énergies renouvelables dans la production d'énergie mondiale à la fin de 2013 ²	3
1.2 Évolution moyenne des différents types d'énergies renouvelables et biocarburant en termes de capacité entre 2008 et 2013 ²	4
1.3 Représentation de la masse atmosphérique selon l'angle d'incidence h^3	8
1.4 Diagrammes de bandes pour un isolant, un métal et un semi-conducteur	9
1.5 Représentation des niveaux d'énergie pour des semi-conducteurs extrinsèques de types n et p à 0 K	11
1.6 Diagrammes des niveaux d'énergie de la jonction semi-conducteur (n) / solution électrolytique en conditions d'obscurité: a) à l'équilibre; b) sous polarisation anodique; c) sous polarisation cathodique; d) au potentiel de bande plate.....	15
1.7 Évolution à travers le temps des efficacités de conversion certifiées par le laboratoire américain NREL pour différentes technologies de cellules solaires.....	16
1.8 Représentation d'une cellule photovoltaïque à jonction solide-solide sous illumination (homojonction)	19
1.9 Représentation d'une cellule photovoltaïque électrochimique sous illumination utilisant un semi-conducteur de type n	31
1.10 Cellule à pigment photosensible sous illumination.....	34
1.11 a) Représentation d'une maille tétraгонаle élémentaire; b) structure cristalline du CuInS_2 ⁴¹	40

2.1	Structure moléculaire du solvant et agent complexant utilisé dans la synthèse: N-méthylimidazole.....	52
2.2	Solutions de départ pour la formation du précurseur (intermédiaire): a) solution de InCl_3/NMI ; b) suspension de $\text{Li}_2\text{S}/\text{NMI}$; c) solution de AlCl_3/NMI avant chauffage pour solubilisation; d) mélange binaire ($\text{InCl}_3/\text{AlCl}_3/\text{NMI}$).....	53
2.3	Changements de couleur du mélange réactionnel lors de la formation du précurseur du CuInS_2 , soit le LiInS_2	53
2.4	Changements de couleur du mélange réactionnel lors de la formation du précurseur du Cu(In,Al)S_2 , soit Li(In,Al)S_2	55
2.5	Solution de CuCl/NMI	56
2.6	Changements de couleur après l'ajout de la solution de CuCl/NMI ; formation des particules de CIS et de CIAS.....	56
2.7	Montage de la filtration sous vide: séparation des nanoparticules de CIS et CIAS de la phase liquide NMI	57
2.8	Principe de diffraction des rayons X ⁵	60
2.9	Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes, soit l'électrode de référence (ER), l'électrode de travail (ET) et la contre-électrode (CE)	66
2.10	Représentations de la structure chimique a) du polyfluorure de vinylidène, et b) du n-méthyl pyrrolidone.....	68
2.11	Film de CuInS_2 obtenu par dépôt direct sur un substrat ITO	79
2.12	Film de CuInS_2 obtenu par impression par jet aérosol sur un substrat ITO	71
2.13	Représentation de la cellule électrochimique expérimentale utilisée pour les analyses électrochimiques.....	72
2.14	Structure du couple redox 5-mercapto-1-méthyltétrazole / disulfure di-5-(1-méthyltétrazole) (T^-/T_2)	73

2.15	Voltampérogramme cyclique d'un système comprenant une solution électrolytique avec un couple redox.....	77
2.16	Représentation de la réponse du courant (i) avec un angle de déphasage φ après l'application d'une tension (e) à une fréquence angulaire ω sur un circuit alternatif ⁷⁷	80
2.17	Représentations possibles d'un diagramme de Bode ⁷⁸ (figure modifiée de la référence 78).....	83
2.18	Graphiques d'impédance représentant le diagramme de Nyquist (à gauche) et les deux digrammes de Bode (à droite) ⁷⁸	85
2.19	Graphique de Mott-Schottky caractéristique d'un semi-conducteur de type <i>n</i>	86
2.20	Voltampérogrammes cycliques mesurés à 5, 10, 20 et 30 mV s ⁻¹ d'une solution contenant 25 mM de ferrocène et 300 mM de TBAP dans l'acétonitrile (troisième cycle). Électrode de travail: platine (0,25 cm ²); contre électrode: grillage de platine (~ 6 cm ²); pseudo-électrode de référence : Ag/Ag ⁺ (NO ₃ ⁻).....	91
2.21	Voltampérogramme cyclique mesuré à 20 mV s ⁻¹ d'une solution contenant le couple redox HT 100 mM / T ₂ 20 mM et 300 mM de TBAP dans l'acétonitrile (troisième cycle). Électrode de travail: platine (0,25 cm ²); contre électrode: grillage de platine (~ 6 cm ²); pseudo-électrode de référence: Ag/Ag ⁺ (NO ₃ ⁻).....	93
A.1	Courbe de $(\alpha h\nu)^2$ versus l'énergie des photons ($h\nu$) pour un film de CIAS-5% déposé sur un substrat ITO. Les particules semi-conductrices ont été recuites durant 3 h à 500 °C sous vide.....	136
A.2	Courbe de $(\alpha h\nu)^2$ versus l'énergie des photons ($h\nu$) pour un film de CIAS-10% déposé sur un substrat ITO. Les particules semi-conductrices ont été recuites durant 3 h à 500 °C sous vide.....	137
A.3	Courbe de $(\alpha h\nu)^2$ versus l'énergie des photons ($h\nu$) pour un film de CIAS-20% déposé sur un substrat ITO. Les particules semi-conductrices ont été recuites durant 3 h à 500 °C sous vide.....	137

- A.4 Courbe de $(ah\nu)^2$ versus l'énergie des photons ($h\nu$) pour un film de CIAS-50% déposé sur un substrat ITO. Les particules semi-conductrices ont été recuites durant 3 h à 500 °C sous vide..... 138
- A.5 Courbes de Mott-Schottky d'un film de CIS déposé par impression par jet aerosol et enregistré dans l'obscurité à différentes fréquences. La solution électrolytique est composée du couple redox $(H^+)T^- / T_2$ (100 mM/ 20 mM) et de TBAP (300 mM) dans l'acétonitrile. 138
- A.6 Courbes de Mott-Schottky d'un film de CIAS-10% déposé par impression par jet aerosol et enregistré dans l'obscurité à différentes fréquences. La solution électrolytique est composée du couple redox $(H^+)T^- / T_2$ (100 mM/ 20 mM) et de TBAP (300 mM) dans l'acétonitrile. 139
- A.7 Courbes de Mott-Schottky d'un film de CIAS-20% déposé par impression par jet aerosol et enregistré dans l'obscurité à différentes fréquences. La solution électrolytique est composée du couple redox $(H^+)T^- / T_2$ (100 mM/ 20 mM) et de TBAP (300 mM) dans l'acétonitrile. 139
- A.8 Courbes de Mott-Schottky d'un film de CIAS-50% déposé par impression par jet aerosol et enregistré dans l'obscurité à différentes fréquences. La solution électrolytique est composée du couple redox $(H^+)T^- / T_2$ (100 mM/ 20 mM) et de TBAP (300 mM) dans l'acétonitrile. 140

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
2.1 Propriétés physiques des composés et solvants utilisés pour la synthèse et la préparation des films, ainsi que pour les analyses électrochimiques	49
2.2 Quantités utilisées pour la synthèse colloïdale du CIAS, pour différentes compositions en aluminium et en indium	50

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

AM	Air Mass
B _c	Bande de conduction
B _v	Bande de valence
C _{G-C}	Capacité de Gouy-Chapman
CGS	Cuivre, gallium et soufre : CuGaS ₂
C _H	Capacité d'Helmholtz
CIAS	Cuivre, indium, aluminium et soufre : Cu(In,Al)S ₂
CIASe	Cuivre, indium, aluminium et sélénium : Cu(In,Al)Se ₂
CIGS	Cuivre, indium, gallium et soufre : Cu(In,Ga)S ₂
CIGSe	Cuivre, indium, gallium et sélénium Cu(In,Ga)Se ₂
CIS	Cuivre, indium et soufre : CuInS ₂
CISe	Cuivre, indium et sélénium : CuInSe ₂
CPE	Cellules photovoltaïques électrochimiques
C _{sc}	Capacité du semi-conducteur
CSP	Concentrated solar panel
CVD	Chemical vapor deposition : Dépôt chimique en phase vapeur
DRX	Diffraction des rayons X
E _A	Énergie des niveaux accepteurs d'électrons

ECD	Electrochemical deposition : Dépôt électrochimique
E_C	Énergie du bas de la bande de conduction
E_D	Énergie des niveaux donneurs d'électrons
EDX	Energy dispersive X-Ray analysis : Spectroscopie par dispersion d'énergie
$E_{F,él}$	Niveau de Fermi de l'électrolyte
$E_{F,sc}$	Niveau de Fermi du semi-conducteur
E_g	Énergie de bande interdite
E_v	Énergie du haut de la bande de valence
FTO	Fluorine-doped tin oxide : Oxyde d'étain dopé au fluor
HT	5-mercapto-1-méthyltétrazole
ICP-OAES	Inductively coupled plasma optical atomic emission spectroscopy : Spectroscopie optique d'émission atomique par torche à plasma
I_{ph}	Photo-courant
I_{cc}	Courant en court-circuit
ITO	Indium tin oxide : Oxyde d'indium dopé à l'étain
MET	Microscopie électronique à transmission
NMI	N-méthyl imidazole
NMP	N-méthyl-2-pyrrolidone
NREL	National Renewable Energy Laboratory
OCDE	Organisation de Coopération et de Développement Économiques
PV	Photovoltaïque

PVD	Physical vapor deposition : Dépôt physique en phase vapeur
PVdF	Polyvinylidene fluoride : Polyfluorure de vinylidène
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
SLG	Soda-lime-glass
STC	Standard Test Conditions
T ⁻	Ion 5-mercapto-1-méthyltétrazolate
T ₂	Disulfure di-5-(1-méthyltétrazole)
TBAP	Tetrabutylammonium perchlorate
TCO	Transparent conductive oxide
UV	Ultra-Violet
V _{BP}	Potentiel de bande plate
VC	Voltampérométrie cyclique
V _{co}	Potentiel en circuit ouvert

RÉSUMÉ

La recherche et le développement dans le domaine des énergies renouvelables sont en pleine expansion, considérant les débuts de crises environnementales auxquelles nous faisons face. Les espoirs se tournent maintenant vers les alternatives éco-énergétiques telle l'énergie solaire, dont l'exploitation est un choix très intéressant puisqu'il s'agit d'une source d'énergie inépuisable, non polluante, flexible et associée à de faibles coûts de fonctionnement.

Ce projet de recherche consiste en la synthèse et l'étude de nanoparticules semi-conductrices de $\text{Cu}_{1.0}(\text{In}_{1.05-x}\text{Al}_x)\text{S}_{2.1}$ (CIAS), matériau composant la photo-anode d'une cellule photovoltaïque. La synthèse de ce semi-conducteur de type *n* est basée sur celle de son prédécesseur, soit le $\text{Cu}_{1.0}\text{In}_{1.05}\text{S}_{2.1}$ (CIS), un semi-conducteur chalcopyrite ternaire dont les propriétés optiques, physico-chimiques et électrochimiques lui octroient une efficacité potentielle intéressante. Cependant, l'indium étant un élément relativement rare et dispendieux, l'idée de le substituer par un élément plus abondant et moins coûteux pourrait mener à une commercialisation économiquement viable. C'est dans cette perspective que l'aluminium a été considéré en tant que substitut de l'indium. L'aluminium ne peut cependant remplacer entièrement l'indium, car le composé résultant, soit le CuAlS_2 , possède un caractère isolant. C'est pourquoi différentes proportions en aluminium ont été étudiées.

Ainsi, les objectifs de ce projet sont le développement d'un protocole de synthèse pour le matériau $\text{Cu}_{1.0}(\text{In}_{1.05-x}\text{Al}_x)\text{S}_{2.1}$ en plus de l'étude de l'effet de la substitution partielle de l'indium par l'aluminium ($x=0; 0,05; 0,10; 0,20$ et $0,50$) sur les propriétés du matériau, en employant des méthodes de caractérisation diverses. L'objectif ultime de ce projet sera de combiner, dans un même dispositif, le *n*-CIAS et le *p*-CIAS, pour en former une cellule photovoltaïque à jonction solide-solide.

Mots clés : Cellules solaires; CuInS_2 ; $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{S}_2$; synthèse colloïdale; semi-conducteur; nanoparticules

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 Bilan énergétique actuel

Malgré les plans d'action et nouvelles technologies instaurés pour limiter les émissions de gaz à effet de serre, l'objectif ultime d'éviter la hausse de la température moyenne mondiale de 2 °C à long terme semble de moins en moins réalisable. En effet, la concentration de dioxyde de carbone (CO₂) dans l'atmosphère a franchi la barre des 400 parties par million (ppm) en mai 2013, limite jamais atteinte auparavant ¹. Si nous continuons sur cette lancée, la température moyenne pourrait augmenter de 3,6 à 5,3 °C à long terme, en comparaison avec l'ère préindustrielle. Pour pouvoir respecter cet objectif de 2 °C, il faudrait instituer des stratégies d'envergure importante avant 2020, soit l'année où un nouvel accord international sur le climat sera établi. Ces stratégies ciblent évidemment le secteur de l'énergie, considérant qu'il est responsable des deux tiers des émissions de gaz à effet de serre, puisque plus de 80 % de la consommation mondiale d'énergie repose sur l'utilisation de combustibles fossiles.

Les émissions mondiales de CO₂ associées au secteur de l'énergie ont augmenté de 1,4 % pour l'année 2012, atteignant ainsi le record historique de 31,6 gigatonnes (Gt). Ce sont les pays non-membres de l'Organisation de Coopération et de Développement Économiques (OCDE) qui sont responsables de plus de la moitié (60 %) de ces émissions ¹. Plus précisément, la Chine a été le participant le plus répréhensible face à cette augmentation, malgré le fait que son apport en 2012 figure parmi ses plus bas de

la décennie. Ceci est dû essentiellement au progrès et à l'accroissement des énergies renouvelables. C'est aussi le cas des États-Unis, membre de l'OCDE, qui ont vu leurs émissions réduites de 200 millions de tonnes (Mt), égalisant ainsi leurs chiffres des années 90, et ce en permutant le charbon pour le gaz dans la production d'électricité. Cette réduction de l'empreinte de carbone est cependant contrebalancée par l'impact d'autres puissances, telle le Japon, qui par la réduction de l'énergie nucléaire, voit son usage des combustibles fossiles augmenter ¹.

Nous sommes portés à penser que le développement des énergies alternatives est présent seulement dans les pays développés, mais cette évolution commence à se faire voir partout dans le monde. Par exemple, l'énergie éolienne est actuellement en expansion en Afrique et en Amérique latine, sans compter les centrales solaires thermodynamiques instaurées au Moyen Orient et en Afrique ainsi que l'expansion des centrales solaires photovoltaïques (PV) partout dans le monde, incluant les pays en voie de développement ². Toutes ces réalisations laissent non seulement croire que les énergies renouvelables sont plus abordables que l'utilisation de combustibles fossiles et d'installations nucléaires, mais aussi plus accessibles aux populations des régions sous-développées. Cette prise de conscience du potentiel de ces énergies douces a permis de percevoir qu'elles pourraient rapidement répondre aux demandes énergétiques mondiales en plus de créer des emplois, contribuer au développement économique et à la diminution de la pollution de l'air et ce, tout en améliorant la santé publique et en réduisant les émissions de CO₂.

C'est dans cette perspective qu'il est possible d'affirmer que c'est le secteur de l'énergie qui est témoin de la plus importante utilisation de technologies renouvelables en 2013. Cette hausse dans l'utilisation des énergies vertes a augmenté de 8% par rapport à 2012 ². La Figure 1.1 présente la contribution énergétique des différents modes de production d'électricité au niveau mondial pour l'année 2013.

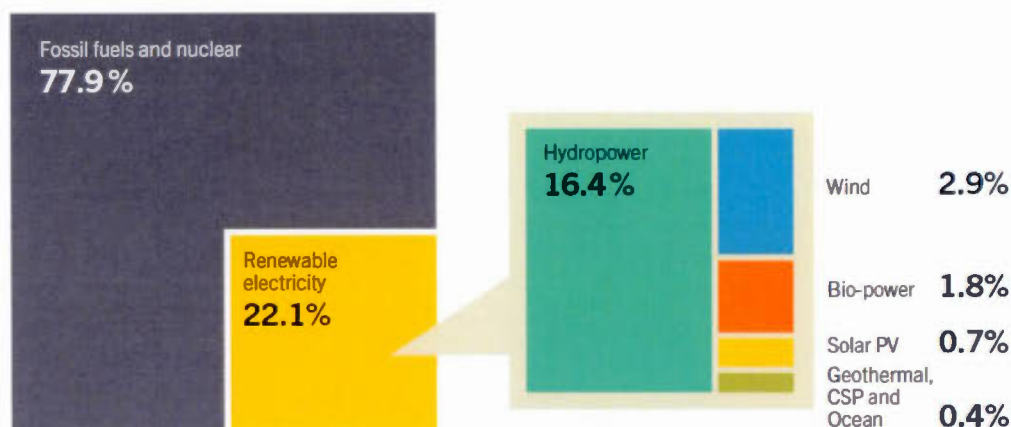


Figure 1.1 Apports des différentes énergies renouvelables dans la production d'électricité mondiale à la fin de 2013 ².

La Figure 1.1 montre que près de 78% de la production d'électricité mondiale provient des combustibles fossiles et de l'énergie nucléaire en 2013, soit 3% de moins qu'en 2012. Cette différence a été comblée par les énergies renouvelables, démontrant ainsi la transition globale vers les énergies vertes. Globalement, les énergies hydraulique et solaire (PV) comptent chacune pour le tiers de la capacité totale tirée des énergies renouvelables ajoutée en 2013. Durant cette année, et ce pour la première fois, les chiffres en termes de capacité favorisent le secteur de l'énergie solaire plus que celui de l'éolien. Cette vive progression des technologies photovoltaïques est équivalente à 39 GW en 2013, comme le montre la Figure 1.2, et mène ainsi à un total de 139 GW en termes de capacité jusqu'à présent pour cette technologie. Les trois principaux pays contribuant à cette hausse sont la Chine, les États-Unis et le Japon ².

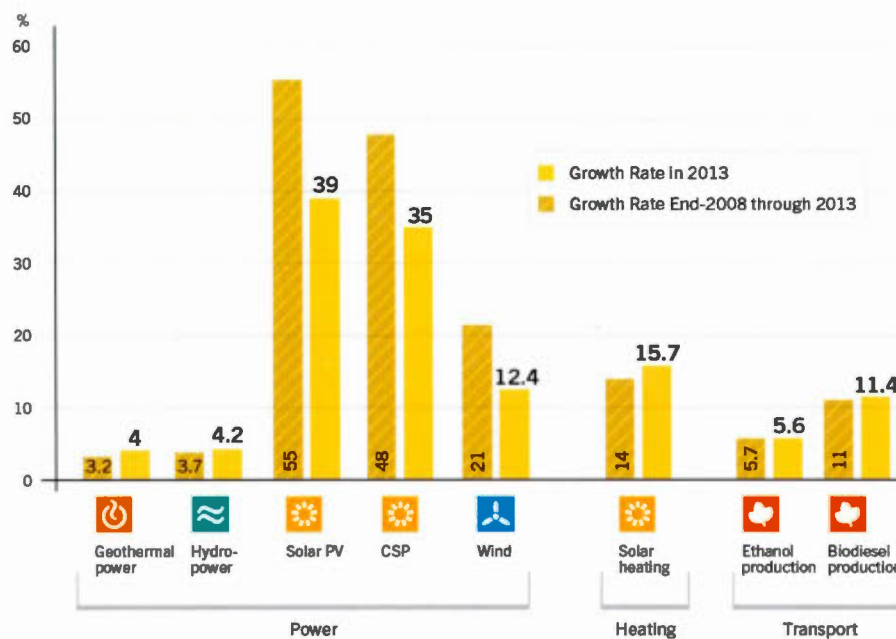


Figure 1.2 Évolution moyenne des différents type d'énergies renouvelables et biocarburants en termes de capacité entre 2008 et 2013 ².

La Figure 1.2 illustre non seulement les progrès des technologies renouvelables pour le domaine de la production d'énergie, mais aussi pour les deux autres domaines, soit le chauffage et le transport. Il est possible de remarquer que l'énergie solaire peut être exploitée de trois façons, soit en utilisant des panneaux solaires conventionnels (Solar PV) ou concentrés (Concentrated Solar Panel - CSP), ou encore par l'usage de l'énergie thermique tirée du soleil (Solar heat).

1.2 Énergie solaire

L'énergie photovoltaïque implique la conversion d'une source d'énergie lumineuse en électricité. Ce phénomène se différencie de l'énergie solaire thermique qui implique le chauffage de l'eau via la transformation en calories de l'énergie provenant du soleil et ce, avec des capteurs plans.

C'est avec des cellules solaires ou encore des modules photovoltaïques qu'il est possible de réaliser cette conversion de photons en électricité sous une exposition au soleil. Le soleil constitue la source lumineuse la plus intense sur notre planète, mais il est aussi possible d'exploiter une source de lumière artificielle comme des ampoules ou des tubes fluorescents par exemple ³. Cette technologie renouvelable constitue un bassin énergétique illimité dont l'exploitation est silencieuse et non polluante. Il est intéressant de souligner que la contribution énergétique solaire globale équivaut à plusieurs milliers de fois notre consommation globale en énergie. En effet, même à une distance de 150 millions de kilomètres, le soleil fournit chaque année 10 000 fois la consommation totale en énergie de la planète, qui est équivalente à 1700 kWh m²/an. De plus, l'agence internationale de l'énergie (AIE) a confirmé que si 4% de la surface des déserts, soit 145 000 km², était recouverts de cellules solaires d'efficacité de 10%, les besoins mondiaux en électricité seraient comblés ⁴.

En plus du fait que l'apport énergétique d'une cellule solaire soit illimité, la majorité de ses composantes sont recyclables ⁴ et n'émettent pas de gaz à effet de serre lors de leur utilisation, ce qui contribue à la réduction de l'empreinte de carbone. Comme précisé plus tôt, l'exploitation de l'énergie solaire se fait voir dans les pays en voie de développement; il est donc primordial d'avoir une technologie flexible. Les installations de panneaux solaires sont simples et adaptables aux besoins et caractéristiques spécifiques à chaque projet, en termes de taille et de puissance, ainsi qu'aux situations actuelles des régions visées. L'aspect modulaire des panneaux permet aussi d'obtenir la disposition convoitée, cependant il faut assurer une exposition totale

au soleil, donc sans obstacles, ainsi qu'une orientation et inclinaison spécifiques. Le seul point négatif au niveau du rendement est que la production d'électricité n'est pas stable, mais dépend de plusieurs facteurs, comme par exemple le niveau d'ensoleillement, la présence de nuages et le fait que la nuit les rendements sont nuls. Il est aussi noté que le stockage de l'énergie solaire est relativement délicat et plutôt dispendieux. Les accumulateurs nickel-cadmium (Ni-Cd) sont les plus intéressants pour les applications photovoltaïques, considérant leur meilleure efficacité de charge à faible courant en plus de leur résistance aux basses températures ³. Cependant, il est recommandé de les charger à une température au-dessus du point de congélation, ce qui peut poser problème en hiver dans les pays plus froids, sans oublier la toxicité importante du Cd, qui est déjà interdit dans certains pays. C'est dans cette perspective qu'ont ensuite été développés les accumulateurs nickel-hydrure métallique (Ni-MH) qui remplacent peu à peu leur prédécesseur Ni-Cd. Les accumulateurs au plomb étanche, malgré la toxicité importante du Pb, quant à eux, ont l'avantage de nécessiter moins de maintenance, considérant la nouvelle technologie d'électrolyte gélifié, les rendant ainsi plus employables dans plusieurs positions et configurations ³. La recherche et le développement dans le domaine du photovoltaïque ne cessent de progresser et d'amener de nouvelles alternatives. Les companies Bosch et Tesla ont récemment montré leur intérêt envers les batteries lithium-ion pour le stockage de l'énergie solaire pour différentes applications photovoltaïques.

Les panneaux solaires au silicium cristallin sont des installations stables et fiables pour au moins 25 ans, considérant l'absence de pièces mobiles et de fluides en plus du fait qu'ils sont conçus pour résister aux intempéries, rayonnements UV ainsi qu'aux variations de température ⁴. Du côté économique, les coûts de maintenance et d'exploitation sont faibles en plus du fait que le coût des cellules elles-mêmes diminue au fil des années. Les panneaux solaires ont non seulement l'avantage d'augmenter la valeur des bâtiments sur lesquels ils sont installés, mais offrent parfois aussi la possibilité de revente d'électricité en plus de bénéficier d'avantages fiscaux ⁴. Il est vrai

que la production d'électricité via le photovoltaïque reste une technologie dont les coûts de production sont plus élevés que les modes de production d'énergie classiques. Cependant, il est important de rappeler que l'exploitation de l'énergie solaire est une technologie relativement récente et que la recherche et le développement nécessitent des investissements onéreux pour permettre l'avancée technologique.

Lorsque le rayonnement solaire traverse l'atmosphère, il est initialement équivalent à 1360 W m^{-2} (ou Js^{-1}m^2)³. Ce dernier subit par la suite des pertes énergétiques dues au fait qu'il est partiellement absorbé par les gaz atmosphériques ainsi que par la vapeur d'eau. De ce fait, l'énergie solaire atteignant la Terre est inférieure à l'énergie initiale et est donc dépendante de l'angle d'incidence, directement relié à l'épaisseur d'atmosphère traversée par le rayonnement solaire. Cet angle h , illustré sur la Figure 1.3, correspond à l'angle situé entre le soleil et le plan horizontal que représente le sol.

La distance parcourue par le rayonnement solaire, dépendamment de l'angle h , est nommée masse atmosphérique (Air Mass, ou AM) m , et est calculée par rapport à la distance parcourue dans le cas où le soleil se trouve directement à la verticale du point (zénith). Il est possible de déterminer la valeur de la masse atmosphérique m à partir de la valeur de l'angle d'incidence h , en utilisant la formule suivante : $m = 1/\sin h$ ³. Ainsi, au point A ($h=90^\circ$), m sera égal à 1, alors qu'au point M ($h=30^\circ$), m sera égal à 2. Comme dans n'importe quel système international, des normes ont été instaurées pour l'analyse des systèmes photovoltaïques. Les conditions normalisées caractéristiques aux panneaux solaires, appelées STC (Standard Test Conditions), impliquent un rayonnement de 1000 W m^{-2} (1 sun), un spectre solaire AM 1,5 ($h=41,8^\circ$) ainsi qu'une température ambiante de 25°C ³.

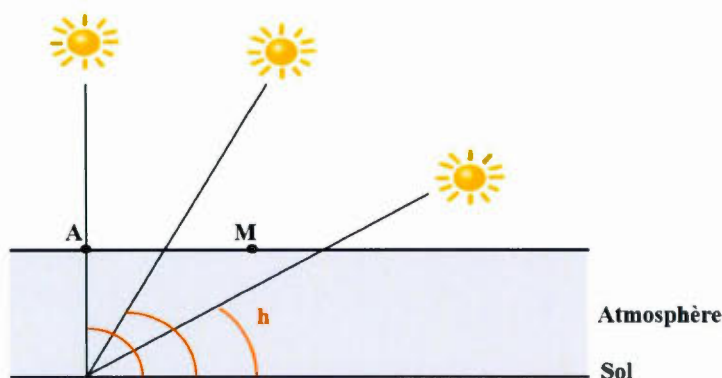


Figure 1.3 Représentation de la masse atmosphérique selon l'angle d'incidence h ³.

Notre zone tempérée ne répond pas souvent à ces conditions, considérant la présence importante de nuages qui affectent l'intensité du rayonnement solaire. Le rayonnement global implique la somme du rayonnement direct et du rayonnement diffus. De ce fait, le rayonnement global est de 1000 W m^{-2} avec un soleil au zénith et un ciel totalement clair et découvert, de 100 à 500 W m^{-2} sous un ciel plus couvert par des nuages, et de moins de 50 W m^{-2} sous un ciel beaucoup plus couvert³.

1.3 Effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque est défini comme un phénomène physique caractéristique à certains matériaux qui ont la capacité de capter l'énergie solaire, soit les photons, et de la convertir en énergie électrique. Ces matériaux sont nommés des semi-conducteurs; les plus connus dans le domaine du photovoltaïque sont le silicium, le tellure de cadmium (CdTe), l'arséniure de gallium (GaAs) ainsi que les matériaux composés de cuivre, d'indium, de gallium et de sélénium (CIGSe).

Le terme « photovoltaïque » provient du mot grec signifiant « lumière » ainsi que du nom du physicien Alessandro Volta (1745-1827). Cependant, le phénomène photovoltaïque se base principalement sur l'effet photoélectrique, découvert en 1839 par Alexandre Becquerel, qui est défini comme la « libération de porteurs de charge positifs et négatifs dans un corps solide par un rayonnement lumineux »⁴. On appelle alors photoconductivité le transfert d'énergie des photons aux charges électriques.

Un matériau peut être soit un conducteur électrique, un isolant électrique ou un semi-conducteur. Le premier implique qu'il y a passage d'un courant, donc que les électrons de l'élément en question sont aptes à se déplacer librement. Le deuxième implique que les électrons ne peuvent circuler à cause de leurs fortes interactions avec le noyau de l'élément. Dans le cas d'un semi-conducteur, ses propriétés conductrices sont intermédiaires entre celles d'un conducteur et d'un isolant. En effet, les électrons présents dans un semi-conducteur sont libres de se déplacer seulement en présence d'un apport énergétique extérieur suffisant permettant de libérer ces électrons de leur structure atomique. Cette énergie incidente peut être sous plusieurs formes, cependant nous nous intéressons particulièrement à la lumière. L'énergie des photons absorbés par le matériau semi-conducteur permettra aux électrons de ce dernier d'avoir suffisamment d'énergie pour pouvoir circuler, créant ainsi un courant électrique.

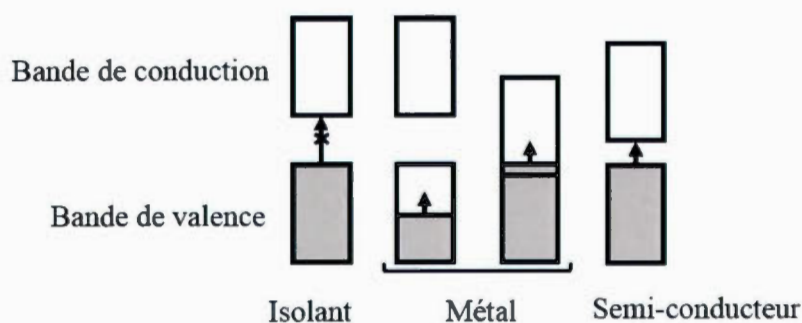


Figure 1.4 Diagrammes de bandes pour un isolant, un métal et un semi-conducteur.

À partir du diagramme de bandes d'un matériau, il est possible de déterminer sa catégorie de conductivité. Tel qu'illustré à la Figure 1.4, pour un isolant, la bande interdite (différence énergétique entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction) est beaucoup trop importante pour permettre le saut d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction, rendant ainsi le matériau non-conducteur. Pour un métal, deux configurations sont possibles selon si la bande de valence est pleine (cas du magnésium) ou non (cas du lithium), ce qui peut être vérifié à partir de la configuration électronique de l'élément en question. Dans les deux cas, les électrons peuvent facilement passer d'une bande à l'autre. Finalement, pour un semi-conducteur, le schéma est similaire à celui d'un isolant, mais la bande interdite est suffisamment petite pour favoriser le saut d'électrons. Ce type de solide est peu conducteur à basse température; par contre, sa conductivité augmente avec celle-ci. Les métaux ont un comportement contraire face à une augmentation de température alors qu'ils éprouvent un déséquilibre des plans à haute température en plus du fait que l'agitation thermique augmente le nombre de collisions entre les atomes et les électrons, déviant ainsi ces derniers de leur trajectoire. Pour les semi-conducteurs, la conductivité peut aussi s'accroître avec l'application d'un rayonnement lumineux (photoconductivité) ou simplement par l'insertion d'éléments étrangers dans leur structure cristalline.

Il existe deux types de semi-conducteurs: intrinsèque et extrinsèque. Le premier est un matériau dont les propriétés restent inchangées, en comparaison avec un semi-conducteur extrinsèque qui est dopé avec un élément étranger ou suite à un écart à la stœchiométrie. Le dopage permet d'augmenter la conductivité du matériau. Il y a deux types de dopage, soit le dopage de type *n* et celui de type *p*. Le dopage de type *n* consiste en l'insertion d'un élément ayant plus d'électrons de valence que l'élément déjà présent dans la structure (cas du silicium dopé par du phosphore), alors que le dopage de type *p* implique l'insertion d'un élément ayant moins d'électrons de valence (cas du silicium dopé par du bore). Ainsi, dans le premier cas, les électrons (e^-) seront en surplus dans

la structure et seront donc les porteurs de charges majoritaires. Dans le cas d'un type p , ce sont les trous (h^+), soit une absence d'électrons, qui sont en excès et qui constituent donc les porteurs de charge majoritaires. Ainsi, pour un semi-conducteur extrinsèque, le nombre d'électrons diffère de celui des trous, contrairement au semi-conducteur intrinsèque pour lequel le nombre d'électrons et de trous est identique.

Un autre paramètre important caractérisant un semi-conducteur est le niveau de Fermi. Ce dernier correspond à la probabilité 1/2 de retrouver un électron à 0 K et représente le potentiel électrochimique des électrons. Son importance est spécialement notée dans la théorie des bandes, considérant que son emplacement entre les bandes de valence et de conduction varie selon le type de semi-conductivité et selon le niveau de dopage.

1.4 Jonction semi-conducteur/électrolyte

La Figure 1.5 illustre le digramme de niveaux d'énergie général des semi-conducteurs extrinsèques de type n et de type p .

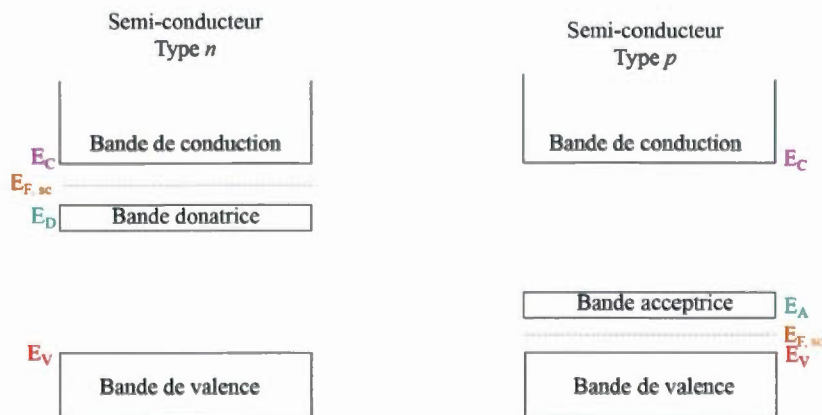


Figure 1.5 Représentation des niveaux d'énergie pour des semi-conducteurs extrinsèques de types n et p à 0 K.

Ces diagrammes permettent de situer d'importants paramètres tels que le haut de la bande de valence (E_v), le bas de la bande de conduction (E_c), le niveau de Fermi ($E_{F,sc}$), ainsi que le niveau donneur (E_D) ou accepteur (E_A). Lorsqu'il s'agit d'un matériau de type n , le niveau de Fermi est très proche de la bande de conduction, considérant la présence d'un niveau donneur (E_D) près de cette dernière, comme illustrée à la Figure 1.5. En fait, $E_{F,sc}$ est situé à mi-chemin entre les niveaux E_D et E_c à 0 K. La bande donatrice est remplie d'électrons et la bande de conduction est vide, alors qu'à température ambiante et dans l'obscurité, une partie des électrons de la bande donatrice a suffisamment d'énergie thermique (à 25 °C, $kT = 0.026$ eV, où k représente la constante de Boltzmann et T est la température absolue), pour être promus dans la bande de conduction du semi-conducteur et assurer sa conductivité électronique. Par ailleurs, dans le cas d'un semi-conducteur de type p , $E_{F,sc}$ se trouve au-dessus de la bande de valence, mais à mi-chemin entre E_v et le niveau accepteur d'électrons (E_A). À 0 K, E_A est vide et la bande de valence est pleine. À 25 °C, un certain nombre d'électrons provenant du haut de la bande de valence auront l'énergie thermique suffisante pour commencer à remplir les niveaux vides de l'élément accepteur d'électrons, laissant alors des trous dans la bande de valence qui induiront une conductivité.

Le niveau de Fermi d'un semi-conducteur extrinsèque varie avec la température: lorsque cette dernière augmente, $E_{F,sc}$ tend à retrouver la position du niveau de Fermi d'un semi-conducteur intrinsèque situé à mi-chemin entre E_v et E_c (les niveaux E_D et E_A s'ionisent, c'est-à-dire qu'ils se vident ou se remplissent, respectivement). Ainsi, dans le cas d'un matériau de type n , $E_{F,sc}$ se déplace vers des énergies plus faibles, alors que pour un type p , $E_{F,sc}$ se déplace vers des énergies supérieures ⁵.

Tel qu'il sera présenté plus en détail à la section 1.5.2, les cellules photovoltaïques électrochimiques sont basées sur l'établissement d'une jonction entre un matériau semi-conducteur et un milieu électrolytique contenant un couple redox dont le potentiel

d'équilibre correspond au niveau de Fermi de l'électrolyte ($E_{F,el}$). Lors de l'immersion de l'électrode semi-conductrice dans la solution électrolytique, trois zones capacitatives sont créées. La zone située près de la surface du semi-conducteur, du côté de la solution, constitue la double couche électrique d'Helmholtz. Elle est composée d'ions qui sont attirés vers l'électrode chargée. Dans le cas d'un semi-conducteur, cette capacité (C_H) peut atteindre $40 \mu F cm^{-2}$ ⁶. À une distance plus importante de l'électrode, se trouve la couche diffuse de Gouy-Chapman, qui s'établit selon la concentration en espèces ioniques de la solution. Plus la solution est concentrée, plus le gradient de potentiel de cette zone diminue, amincissant ainsi la couche diffuse, ce qui en augmente la capacité (C_{G-C}). Finalement, on retrouve la couche diffuse du semi-conducteur, aussi appelée couche diffuse de Brattain-Garrett, à laquelle est associée une capacité symbolisée C_{sc} .

Dans le cas d'un matériau de type n , où les électrons sont les porteurs de charge majoritaires, l'immersion de l'électrode semi-conductrice dans la solution électrolytique cause un transfert des électrons du semi-conducteur vers la solution. Ceci est dû au fait que le potentiel électrochimique des électrons du semi-conducteur est plus important que celui de l'électrolyte. Ce transfert de charges mène à un déséquilibre des porteurs de charge majoritaires à proximité de l'interface semi-conducteur/électrolyte. Cet appauvrissement crée une zone de déplétion à l'intérieur du semi-conducteur, caractérisée par une courbure des bandes de valence et de conduction vers des énergies plus faibles à mesure que l'on s'éloigne de l'interface. Cette zone de déplétion constitue la couche diffuse de Brattain-Garrett, qui est dépendante du gradient de concentration en électrons et donc de la densité en porteurs de charges majoritaires liée au degré de dopage du matériau. Ce gradient débute à la jonction semi-conducteur/électrolyte, où l'appauvrissement en électrons est important, pour se terminer dans le volume du semi-conducteur, où l'appauvrissement en électrons devient nul. La courbure des bandes engendre l'apparition d'une différence de potentiel qui génère à son tour un champ électrique. La direction de ce champ crée une barrière électrique empêchant d'autres

électrons du volume du semi-conducteur d'être transférés vers la solution, établissant ainsi un équilibre thermodynamique.

Lors de la création de la jonction entre le semi-conducteur et la solution électrolytique dans l'obscurité, le niveau de Fermi du semi-conducteur ($E_{F,sc}$) s'équilibre avec celui du couple redox ($E_{F,el}$) (Figure 1.6a). Comme précisé précédemment, ceci est dû au transfert d'électrons du semi-conducteur vers l'électrolyte dans le cas d'un semi-conducteur de type n . Lors de l'imposition d'un potentiel positif à l'électrode (polarisation anodique), l'appauvrissement en électrons dans la zone de déplétion est intensifié, ce qui engendre une courbure de bandes plus importante (Figure 1.6b). Dans le cas contraire (polarisation cathodique), le nombre d'électrons augmente dans la couche diffuse, réduisant ainsi l'importance de la zone de déplétion, et par conséquent de la courbure des bandes (Figure 1.6c). Éventuellement, si la polarisation cathodique devient plus importante, les bandes de valence et de conduction perdront leur courbure (Figure 1.6d). Le potentiel correspondant à cette situation particulière est appelé potentiel de bande plate (V_{BP}).

À ce niveau (Figure 1.6d), donc en absence de couche diffuse, le potentiel de bande plate équivaut au niveau de Fermi (E_F) du semi-conducteur. Il est important de spécifier que la valeur de la bande interdite (E_g) est indépendante de la polarisation que subit l'électrode.

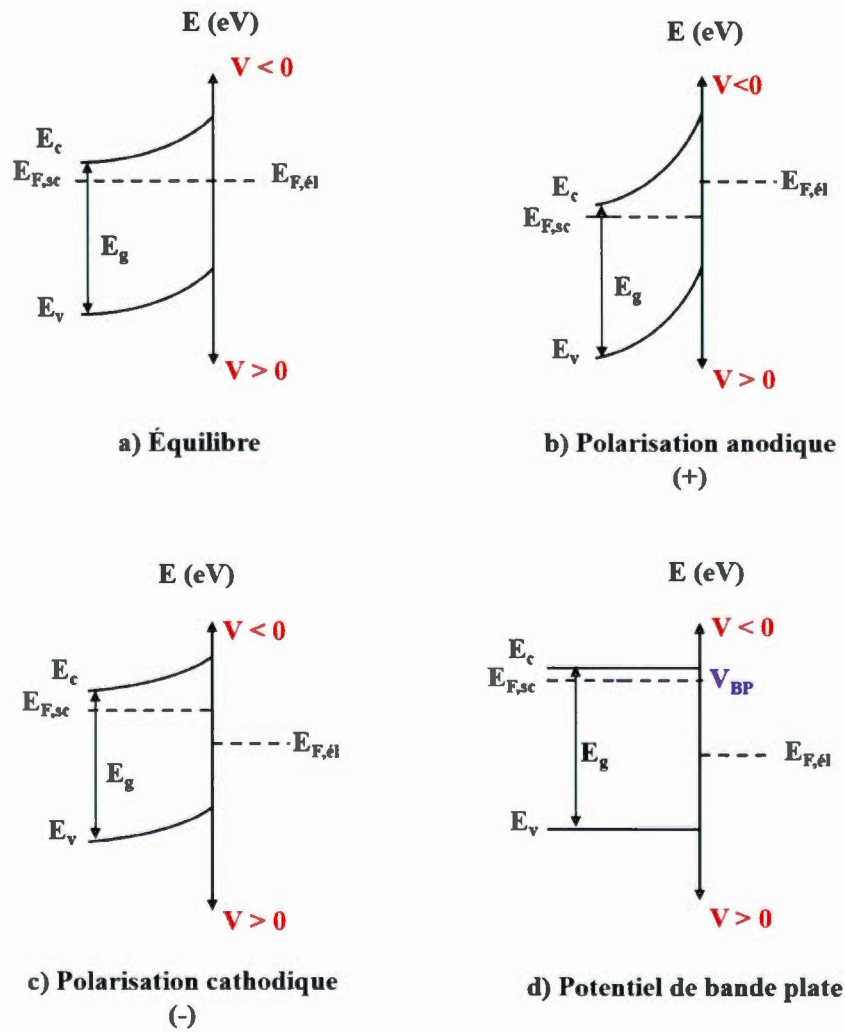


Figure 1.6 Diagrammes des niveaux d'énergie de la jonction semi-conducteur (n) / solution électrolytique en conditions d'obscurité: a) à l'équilibre; b) sous polarisation anodique; c) sous polarisation cathodique; d) au potentiel de bande plate.

1.5 Les piles solaires

En 1905, Einstein a proposé la théorie de l'effet photoélectrique et a décrit un faisceau lumineux comme le mouvement de corps de petite taille porteurs d'énergie, appelés photons ³. En 1954, dans les laboratoires de Bell aux États-Unis, la première pile solaire fonctionnelle fut développée. Cette première cellule solaire était à base de silicium et avait une efficacité de conversion de 6% ⁷. Un diagramme présentant les efficacités associées à différentes technologies de cellules solaires développées jusqu'à ce jour est présenté à la Figure 1.7. Les rendements de conversion énergétique de ces cellules ont été certifiés par le laboratoire américain NREL (National Renewable Energy Laboratory) dans les conditions standards (Standard Test Conditions), soit à AM 1,5 et à 1 sun.

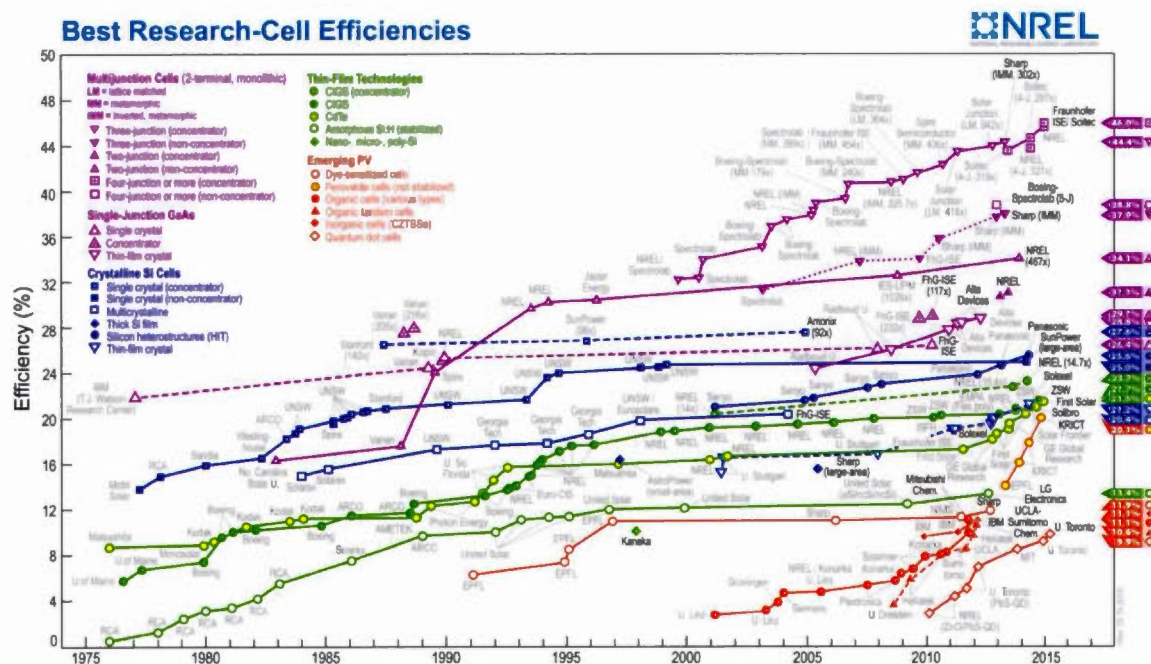


Figure 1.7 Évolution à travers le temps des efficacités de conversion certifiées par le laboratoire américain NREL pour différentes technologies de cellules solaires ⁸.

Les cellules à base de silicium cristallin sont celles qui dominent le marché des cellules solaires, que ce soit au niveau industriel ou résidentiel, considérant leur efficacité et le fait qu'elles constituent la première génération de cellules photovoltaïques. Elles représentent la catégorie en bleu sur la Figure 1.7. La deuxième génération, représentée en vert, est à base de films minces. Elle comprend, entre autres, les cellules à base de films photoactifs de silicium amorphe ou d'autres technologies de films minces tels que le tellure de cadmium (CdTe) ou encore les cellules à base de cuivre, d'indium, de gallium et de sélénium (CIGSe). Ces différentes cellules sont formées de couches de matériaux semi-conducteurs très minces, de l'ordre du micromètre ou en deçà. Cette habileté à fonctionner avec de petites quantités de matériaux est une caractéristique qui leur octroie une flexibilité importante et leur permet donc d'être utilisés aisément sur les toits et façades de bâtiments par exemple. La troisième génération de cellules solaires (en orange sur la Figure 1.7), quant à elle, est issue de technologies dites émergentes dont les plus étudiées sont les cellules à pigment photosensible ou DSSCs (dye-sensitized solar cells), les cellules solaires organiques, les cellules à base de points quantiques (quantum dots, QDs) et plus récemment les cellules à base de perovskite qui ont démontré une augmentation impressionnante de leur efficacité. Enfin, notons le développement des cellules solaires à jonctions multiples (en mauve sur la Figure 1.7) avec concentrateur de rayonnement solaire ou pas, qui présentent des rendements de conversion d'énergie pouvant atteindre 46%. Ce rendement impressionnant s'explique par l'utilisation de plusieurs matériaux semi-conducteurs qui permet l'absorption d'une portion plus importante du spectre solaire, en plus de l'utilisation de lentilles et de miroirs qui concentrent la lumière du soleil vers les matériaux photoabsorbants. Considérant la complexité de ce type de cellule, cette technologie est très dispendieuse, mais le fait qu'une infime quantité de matériaux soit nécessaire la rend intéressante.

Notre laboratoire s'intéresse principalement à trois types de cellules solaires, présentés à la section suivante. Premièrement, les cellules photovoltaïques dites solide-

solide ou à jonction p - n , basées sur le principe général de fonctionnement des cellules au silicium, mais utilisant des matériaux semi-conducteurs autres et sous forme de films minces. Ces matériaux possèdent des propriétés optiques permettant l'absorption d'une portion du spectre solaire caractéristique de leur valeur de bande interdite (E_g), même avec une épaisseur de l'ordre de 1 μm . Les matériaux d'intérêt de notre laboratoire sont les semi-conducteurs de structure chalcopyrite tels que CuInS_2 , CuGaS_2 , Cu(In,Al)S_2 et Cu(In,Ga)S_2 . Nous nous intéressons particulièrement aux cellules à homojonction, qui impliquent l'utilisation de deux matériaux semi-conducteurs de même nature mais de conductivités différentes, l'un de type p et l'autre de type n . Dans notre laboratoire, les cellules photovoltaïques électrochimiques sont étudiées depuis de nombreuses années ^{9, 10, 11, 12, 13}. Celles-ci sont basées sur l'utilisation de matériaux semi-conducteurs tels que CdSe , CuInS_2 et Cu(In,Al)S_2 (type n) pour la photo-anode, mais nécessitent aussi l'utilisation d'un catalyseur (cathode) tel que le sulfure de cobalt (CoS) ainsi que d'un milieu électrolytique contenant un couple redox (comme par exemple un couple organique thiolate/disulfure). Notre laboratoire s'intéresse également aux cellules à pigment photosensible, communément appelées cellules de Grätzel. Leur principe de fonctionnement se fonde sur l'utilisation d'un colorant, adsorbé sur une électrode de TiO_2 mésoporeux, qui est responsable de l'absorption des photons. Ce processus est analogue à celui de la photosynthèse, qui est possible grâce à la présence de chlorophylle. Les principes de fonctionnement de ces trois types de cellules seront étudiés plus en profondeur dans les sections suivantes.

1.5.1 Cellules photovoltaïques à jonction solide-solide

Une cellule à jonction solide-solide comprend deux (simple jonction) ou plusieurs (jonctions multiples) couches de matériaux semi-conducteurs. Ces semi-conducteurs peuvent être de même nature ou de nature différente, ce qui caractérise ainsi le type de

jonction entre ces couches. La jonction est définie par l'interface entre ces deux films. Dans le cas d'une homojonction, il s'agit de deux films du même matériau, néanmoins l'un est de type n alors que l'autre est de type p . Il est aussi possible de retrouver une cellule avec différents matériaux semi-conducteurs, dont l'interface est définie par une hétérojonction.

La Figure 1.8 illustre une cellule solaire à jonction solide-solide sous illumination, caractérisée par deux couches du même matériau semi-conducteur, l'un étant dopé n et l'autre p . Sur cette figure, E_c représente le bas de la bande de conduction, E_v le haut de la bande de valence, $E_{F,n}$ le niveau de Fermi du semi-conducteur de type n , $E_{F,p}$ le niveau de Fermi du semi-conducteur de type p , V_{ph} le photovoltage, E_g la bande interdite, e^- un électron et h^+ un trou.

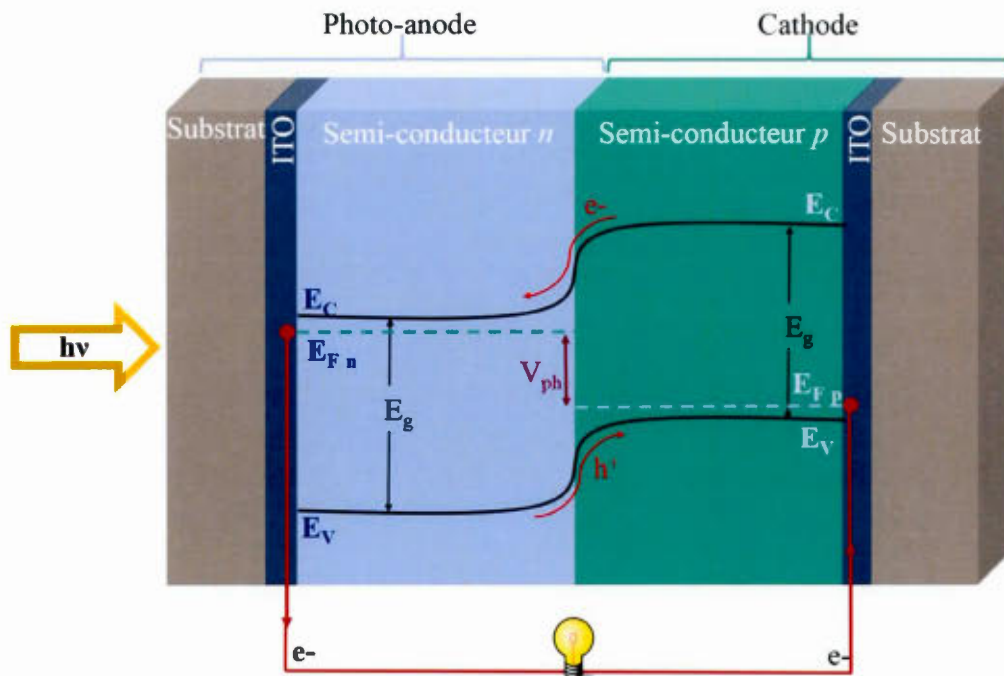


Figure 1.8 Représentation d'une cellule photovoltaïque à jonction solide-solide sous illumination (homojonction).

Les deux semi-conducteurs sont déposés sur un substrat conducteur, par exemple du verre recouvert d'une mince couche d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO pour indium tin oxide). Comme précisé précédemment, un matériau dopé n possède un excès d'électrons, alors qu'un matériau dopé p est caractérisé par un excès de trous (charges positives). Comme il s'agit du même matériau, les deux semi-conducteurs possèdent la même valeur de bande interdite. Lorsque les deux matériaux sont mis en contact, le phénomène d'interpénétration se produit. Ceci implique que les électrons libres dans le semi-conducteur de type n se dirigent vers le semi-conducteur de type p et vice versa pour les trous du semi-conducteur de type p afin d'établir l'équilibre thermodynamique. Ces déplacements de charges créent des zones d'appauvrissement en porteurs de charge majoritaires (couches diffuses) à la jonction $p-n$, et ce pour les deux matériaux semi-conducteurs. En effet, le matériau de type p aura une lacune en charges positives à la jonction et le matériau de type n aura une lacune en charges négatives. Ce phénomène induit une courbure des bandes représentée à la Figure 1.8. En conséquence, un champ électrique est créé à cette jonction et permettra une séparation des paires électron/trou photogénérées lors de l'illumination de la cellule. C'est dans cette zone de courbure de bandes que se produit le phénomène photovoltaïque.

Lorsque la lumière irradie le semi-conducteur de type n , des électrons contenus dans la bande de valence sont promus vers la bande de conduction si l'énergie des photons incidents est suffisante. En raison de la direction du champ électrique, ces électrons se dirigent ensuite vers l'intérieur du matériau jusqu'au substrat conducteur (ITO), puis à travers le circuit externe de la cellule pour se rendre vers le substrat conducteur sur lequel est déposé le semi-conducteur de type p . Chaque électron promu aura donc laissé un trou (h^+) dans la bande de valence du semi-conducteur de type n ; ce trou sera alors dirigé à travers la jonction vers le matériau de type p par la polarité du champ électrique (voir Figure 1.8). En même temps que se produisent ces processus, l'illumination du matériau de type p aura comme effet de générer des paires électron/trou qui seront

séparées à la jonction grâce au champ électrique présent. Les électrons seront alors dirigés à travers la jonction vers le matériau de type n alors que les trous rejoindront le substrat conducteur du matériau de type p pour se combiner avec les électrons en provenance du circuit externe (voir Figure 1.8).

Pour augmenter l'efficacité de conversion des photons en électrons, il est bien important d'avoir une structure cristalline avec le moins de défauts, d'impuretés et de joints de grains possibles. Les joints de grains constituent l'interface entre deux grains, qu'on appelle aussi des cristallites. Ainsi, plus les cristallites sont gros (cristallinité élevée), moins il y a de joints de grains et moins il y a aura de risque de recombinaisons des paires électron/trou générées lors de l'illumination de la cellule. L'épaisseur des films semi-conducteurs dépend de leur coefficient d'absorption. Les matériaux ayant des coefficients d'absorption moins élevés, comme le silicium cristallin, doivent compenser avec des films plus épais ($\sim 100\text{-}200\text{ }\mu\text{m}$) pour permettre l'absorption d'une proportion élevée des photons incidents. Dans le cas contraire, des matériaux ayant des coefficients plus élevés, comme le CuInS_2 ou le CIGS, peuvent fonctionner sous forme de film mince ($\sim 1\text{ }\mu\text{m}$), considérant que 99% des photons sont absorbés par cette épaisseur de film ¹⁴.

1.5.1.1 Les cellules à base de silicium cristallin

Lorsqu'il est question de semi-conducteur dans le domaine du photovoltaïque, on pense généralement au silicium, puisque ce matériau est le plus utilisé en raison de son accessibilité, de sa disponibilité et de son abondance. Cette abondance est principalement due à sa présence dominante dans la croûte terrestre sous forme de SiO_2 et dans le sable sous forme de silice et de silicate, rendant ainsi le silicium exploitable pour une très longue durée ³. Le fait que son impact environnemental soit insignifiant a aussi permis son exploitation à l'échelle mondiale dans plusieurs domaines. Ses

propriétés optiques sont favorables à son application dans la production d'énergie via des systèmes photovoltaïques vu son habileté à absorber la majeure partie du spectre solaire ($E_g = 1,1 \text{ eV}$).

Comme précisé plus tôt, les cellules solaires à base de silicium sont les premières à avoir été commercialisées et constituent donc la première génération de cellules solaires. Encore aujourd'hui, ce sont elles qui dominent le marché. Dans une cellule solaire à base de silicium, le silicium est généralement dopé pour augmenter sa conductivité électrique. Par exemple, dans le cas d'un dopage de type *p*, du bore peut être ajouté au silicium alors que dans le cas contraire, soit un dopage de type *n*, le phosphore est un bon exemple de dopant.

Il est possible de retrouver le silicium en différents degrés de pureté et de cristallinité, dont le silicium cristallin, caractérisé par une structure ordonnée, et le silicium amorphe avec une structure atomique désordonnée et donc non cristallisée. Dans le premier cas, le silicium est utilisé dans cellules solaires dites à base de silicium monocristallin (orienté dans un unique plan cristallin) et d'autres dites à base de silicium polycristallin (plusieurs orientations cristallographiques). Le silicium monocristallin est généralement produit par recristallisation du silicium à température très élevée, puis lors de son refroidissement, un monocristal en résulte. Le silicium polycristallin, quant à lui, est formé d'un assemblage de plusieurs petits cristaux d'orientations cristallographiques différentes, de taille variant entre 1 mm et 2 cm environ, connus sous le nom de grains. Pour former ces grains, des blocs de silicium purifiés sont fondus puis refroidis pour finalement être coupés en plaques³. Sur les plaques composées de silicium cristallin ou polycristallin, l'adjonction des éléments dopants se fait principalement de deux manières, soit par diffusion ou soit par implantation sous vide. Puis, pour éviter toute perte par réflexion de la lumière incidente, les plaques sont enduites d'une couche anti-reflet, résultant ainsi en une couleur bleu foncé. Cette étape est primordiale, car elle permet de réduire ces pertes à moins de 5 %³. Un circuit

externe reliant les deux matériaux semi-conducteurs permet de canaliser l'électricité produite. Le contact métallique reliant le semi-conducteur de type n doit être sous forme de grillage pour ne pas recouvrir entièrement le matériau photosensible.

Les cellules solaires à base de silicium ont atteint un plateau au niveau de leur efficacité de conversion depuis une quinzaine d'années, plateau atteignant 25% pour le silicium monocristallin sans concentrateur de rayonnement (Figure 1.7). Pour leur part, les cellules solaires à jonctions multiples sont des systèmes comprenant quelques matériaux photosensibles en série pour maximiser l'intervalle de longueurs d'onde absorbées. Ce type de cellules est très onéreux, mais de nouveaux matériaux, comme par exemple les matériaux à base de perovskite, pourraient permettre d'en diminuer les coûts de production. En effet, les perovskites sont des matériaux cristallins peu coûteux déjà utilisés dans des cellules solaires comme matériau absorbant. En 2009, les perovskites à base de plomb, d'iode et de méthylammonium ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) avaient une efficacité de conversion de 3,8%, alors qu'elle est aujourd'hui supérieure à 20% ¹⁵ (voir Figure 1.7). Il serait donc intéressant d'intégrer un film composé de ce matériau dans des systèmes à jonctions multiples, ou encore de l'ajouter aux cellules à base de silicium pour en augmenter l'efficacité.

Qu'il s'agisse d'une cellule à base de silicium ou d'un autre matériau semi-conducteur, une cellule photovoltaïque efficace doit évidemment avoir un photo-courant (I_{ph}) et un potentiel en circuit ouvert (V_{co}) les plus élevés possible, mais le rendement d'une cellule photovoltaïque est principalement caractérisée par son facteur de remplissage (« fill factor »). Ce facteur, lié à la résistance interne de la cellule, est donné par le ratio de la puissance électrique maximale (P_{max}) sur le produit du courant en court-circuit (I_{cc}) et de la tension en circuit ouvert (V_{co}). L'efficacité de la cellule dépend bien sûr de la nature du semi-conducteur absorbant, qui doit être compatible avec le spectre solaire. Ceci est directement relié à la valeur de la bande interdite du matériau et il a été démontré que la valeur optimale de E_g se trouve entre 1,1 et 1,5 eV ¹⁶. De plus, le

matériau doit aussi avoir un coefficient d'absorption (α) élevé pour assurer l'absorption du plus de photons possible à l'intérieur d'un volume réduit. C'est dans cette perspective que les cellules solaires à jonctions multiples ont été développées, considérant que chaque matériau semi-conducteur a des propriétés distinctes. Si on considère les différents critères de choix d'un semi-conducteur, tels que E_g , α , la durée de vie (τ) et la longueur de diffusion (L_D) des porteurs de charge minoritaires, ainsi que la vitesse de recombinaison de surface (S_r)¹⁶, la sélection se concentre surtout sur les matériaux suivants : silicium, GaAs, CdTe, Cu_2S , Zn_3P_2 , InP et $CuInSe_2$. Tous ces matériaux sont exploités sous forme de films minces considérant leurs propriétés électriques et optiques, à l'exception du silicium. Cependant, il faut non seulement considérer leurs propriétés, mais aussi leur disponibilité, accessibilité et abondance. Dans l'éventualité où le photovoltaïque correspondrait à 10 % de la production totale d'électricité avec des cellules de rendement de 10 %, il faudrait de l'ordre de 10^7 kg par année de matériaux pour y parvenir¹⁶. La section suivante présente les principaux matériaux semi-conducteurs utilisés dans les technologies solaires à base de films minces.

1.5.1.2 Films minces

Les cellules solaires à base de films minces font partie de la deuxième génération de cellules photovoltaïques. Les films semi-conducteurs, dont l'épaisseur peut varier entre plusieurs centaines de nanomètres à quelques micromètres, sont déposés sur un substrat conducteur, tel le verre ou le plastique contenant une couche d'ITO ou encore un métal comme le molybdène.

Comme indiqué précédemment, le marché des piles solaires est majoritairement occupé par les cellules photovoltaïques à base de silicium. Néanmoins, ce matériau a atteint un plateau en termes d'efficacité de conversion depuis quelques années et de ce fait, de

nouvelles technologies sont maintenant considérées. De plus, le coût du silicium cristallin est encore trop élevé même s'il a passablement diminué au cours des dernières années. Le silicium amorphe, le tellure de cadmium (CdTe) et le diséléniure de cuivre, indium et gallium (CIGS) ont ainsi attiré l'attention des chercheurs. Ces technologies sont rentables puisqu'elles nécessitent moins de matériaux, considérant que leur absorption est plus efficace. En effet, une épaisseur de films aussi mince que $0,5\ \mu\text{m}$ et allant jusqu'à $5\ \mu\text{m}$ est suffisante pour permettre une absorption adéquate des photons dont l'énergie est supérieure ou égale à la valeur de bande interdite du semi-conducteur (E_g). Aussi, la production de ces matériaux nécessite moins d'énergie¹⁷ et il est intéressant de préciser que la plupart des matériaux utilisés dans les films minces ont des valeurs de bande interdite plus importantes que celle du silicium et sont donc plus stables que ce dernier en conditions de températures élevées¹⁸.

Les méthodes de déposition les plus connues pour les films minces sont la déposition physique en phase vapeur (PVD), la déposition chimique en phase vapeur (CVD), la déposition électrochimique (ECD) ou un mélange de PVD et de CVD. Les films minces peuvent également être produits à partir d'un liquide ou même d'une pâte, cependant les films résultants seront beaucoup plus épais¹⁶. D'autres technologies plus récentes utilisées par les compagnies pour la production à grande échelle, telles l'évaporation sous vide (« multi-source evaporation ») et la pulvérisation cathodique (« sputtering »), sont de plus en plus fréquentes¹⁹. Les films minces peuvent aussi être formés par la réaction d'une couche de précurseurs métalliques avec une vapeur contenant le composé chalcogène en question ou encore par la déposition électrochimique du précurseur métallique ou du composé chalcopyrite¹⁹. Le laboratoire NREL a aussi développé une méthode de déposition nommée « three-stage co-evaporation process » qui consiste en une variation du flux et des températures lors des dépositions de chaque élément et ce, en trois étapes distinctes. Bien sûr, la nature des éléments utilisés varient avec le matériau semi-conducteur d'intérêt. Cette méthode a initialement été élaborée pour le matériau Cu(In,Ga)Se_2 (CIGSe), mais est aussi applicable à d'autres matériaux.

Ce processus de formation des films permet aux charges générées par la lumière (électrons et trous) d'exister suffisamment longtemps dans la fine couche de CIGS pour ainsi être séparées puis collectées aux contacts avant et arrière de la cellule. Ce sont ces deux étapes, soient la séparation et collection des charges, qui sont cruciales pour l'obtention de cellules solaires à efficacité élevée.

Une brève description de différents types de matériaux semi-conducteurs utilisés dans les technologies photovoltaïques à base de films minces est maintenant présentée. Les propriétés relatives aux applications photovoltaïques seront évidemment considérées, mais ces propriétés ne sont pas seulement attribuables à la nature du semi-conducteur, mais aussi à la méthode et aux paramètres de déposition. En effet, selon les techniques et la température de déposition, la microstructure du semi-conducteur peut varier.

Le composé binaire CdTe a été initialement connu pour son utilisation dans les satellites de communication spatiaux. C'est en 1963 que la première cellule à base de CdTe sous forme de film mince a été développée. Cette cellule, de configuration n -CdTe/ p -Cu₂Te, a été élaborée dans les laboratoires de la compagnie General Electric et avait une efficacité de conversion de 6%²⁰. Le matériau CdTe est de la famille des chalcogénures, soit les composés comprenant un anion issu d'un élément du groupe 16, par exemple S, Se ou Te. Le CdTe est très prometteur considérant sa valeur de bande interdite directe de 1,5 eV, une efficacité maximale à AM 1,5 et une absorption de lumière élevée avec seulement 2 μ m d'épaisseur. De plus, il est un des seuls matériaux semi-conducteurs pouvant compétitionner avec le silicium cristallin au niveau économique, soit 0,55\$/W par rapport à 0,65\$/W pour le silicium²¹.

Les films de CdTe sont normalement préparés par évaporation, pyrolyse, transport par vapeur chimique, sérigraphie et déposition chimique. Les structures obtenues dépendent de la température de déposition, toutefois les deux phases possibles pour le CdTe sont les phases cubique et hexagonale¹⁶. L'efficacité de conversion la plus élevée rapportée jusqu'à maintenant est de 21,5% en cellule et ce, par la compagnie First Solar

(voir Figure 1.7), alors que pour un module, il s'agit plutôt de 17,5% ²¹ pour une cellule dont la structure est la suivante: SLG/ITO/ZnO/CdS/CdTe/Cu/Mo, où SLG désigne un substrat appelé soda-lime-glass. ITO est la couche conductrice sur le verre, alors que le cuivre et le molybdène composent l'autre contact électrique. La méthode de déposition du CdTe la plus utilisée, soit la déposition par transport parvapeur chimique, est un processus propre à la compagnie First Solar, qui contrôle le marché du CdTe. Il est intéressant de spécifier que ce composé domine le marché des films minces à base de matériaux chalcogénures ²⁰. Comme le démontre la Figure 1.7, le taux de conversion des cellules à base de CdTe dépasse le record pour les cellules à base de silicium polycristallin. Toutefois, le grand désavantage du CdTe repose dans la toxicité du cadmium et son impact sur l'environnement, surtout si l'utilisation de modules de grande envergure est considérée.

La cellule présentée au paragraphe précédent est constituée d'une hétérojonction entre une couche mince de CdTe (type *p*) et une couche de sulfure de cadmium (type *n*). La bande interdite du CdS est directe et égale à 2,42 eV ¹⁶, ce qui lui octroie une attention particulière considérant l'efficacité apportée lorsque ce matériau est disposé dans une hétérojonction. Le fait que le CdS soit facilement synthétisable sous plusieurs formes autres que des nanoparticules, comme par exemple des nanotiges, des nanofils ou des nanotubes, ajoute à son intérêt. Le CdS a initialement été investigué en 1984 ²² et depuis ce temps, ce matériau est déposé de différentes façons. Ces méthodes consistent principalement en l'évaporation, la pyrolyse par pulvérisation, la pulvérisation, l'épitaxie par jet moléculaire, l'épitaxie en phase vapeur, la déposition chimique en phase vapeur, la sérigraphie, la déposition chimique, l'anodisation et l'électrophorèse. Il a été noté que deux phases cristallines sont présentes dans la structure du CdS, soit les phases sphalérite et wurtzite. Les densités de porteurs de charge se situent entre 10^{16} et 10^{18} cm^{-3} et le semi-conducteur est toujours de type *n* à cause du changement de stœchiométrie Cd:S durant l'évaporation, amenant ainsi à des films possédant des sites

vacants au niveau du soufre ou un excès au niveau du cadmium ¹⁶. Cependant, comme dans le cas du CdTe, le cadmium pose un problème de toxicité.

Tout comme le CdTe, l'arséniure de gallium (GaAs) a aussi surpassé son compétiteur principal, soit la cellule solaire à base de silicium. Sa valeur de bande interdite directe de 1,43 eV ²³ est une caractéristique importante le démarquant de la majorité des autres matériaux, considérant qu'il couvre une bonne partie du spectre solaire. L'efficacité maximale obtenue est de 28,8 % en cellule (voir Figure 1.7) ²⁴ et de 23,5% en module ²⁵ et ce, par la compagnie Alta Devices. C'est ce matériau qui a la plus grande efficacité lorsque disposé en homojonction (jonction *p-n*). Les films de GaAs destinés aux cellules photovoltaïques sont formés la plupart du temps par déposition chimique en phase vapeur et épitaxie en phase vapeur aux organométalliques. Il est intéressant d'ajouter que des alliages basés sur la structure du GaAs ont été réalisés par les mêmes méthodes, comme par exemple GaAlAs, GaAsP et GaInAs. GaAs est souvent déposé sur du graphite modifié par CVD, matériau de plus en plus utilisé en électronique et même dans des applications solaires ¹⁶. Cependant, la production et fabrication de cellules à base de GaAs est très dispendieuse, considérant que les matériaux de base utilisés pour sa production sont plutôt rares, comparativement au silicium, et nécessitent un degré de pureté très élevé. Il ne faut pas aussi négliger la haute toxicité de l'arsenic, rendant problématique le recyclage de ces cellules ¹⁸.

Suite aux semi-conducteurs binaires, nous présentons les semi-conducteurs ternaires, soit le CuInSe₂ (CISe) et le CuGaS₂ (CGS). Ces deux semi-conducteurs de structure chalcopyrite sont particulièrement intéressants dans les cellules solaires à hétérojonction, considérant leur valeur de bande interdite respective de 1,04 eV ¹⁶ et 2,43 eV ²⁶. Pour ce qui est du CuInSe₂, les films sont produits par plusieurs techniques, soit évaporation, pulvérisation, évaporation éclair, pyrolyse par pulvérisation et épitaxie par jet moléculaire. Encore selon la température de réaction, différentes phases peuvent être obtenues. À basses températures, on retrouve la phase sphalérite et entre

450 et 505 °C, il s'agit de la phase chalcopyrite ¹⁶. Le transport de charge dans le CuInSe_2 est grandement affecté par les limitations dues aux joints de grains. La stœchiométrie, quant à elle, détermine le type de conductivité : un excès de sélénium mène à un type p alors qu'un excès d'indium mène à un type n . Il a été prouvé que la conductivité augmente dans le premier cas, soit avec un excès de Se ¹⁶. L'efficacité record atteinte pour ce matériau est de 14,5% ²⁷ pour une cellule possédant la structure suivante: $\text{Ni-Al/ZnO/CdS/CuInSe}_2/\text{Mo-SLG}$. Dans ce cas, le CISE a été déposé par une procédure à trois étapes élaborée par le laboratoire NREL, discutée au début de la présente section (« three-stage co-evaporation process »). La production de cellules solaires à base de CISE est grandement affectée par le coût élevé de l'indium, considérant la rareté de cet élément. C'est dans cette perspective que le gallium a été introduit pour ainsi former non seulement le CuGaSe_2 , mais aussi le matériau semi-conducteur quaternaire Cu(In,Ga)Se_2 (CIGSe), qui sera traité à la section 1.6.

Avant l'introduction du CIGSe sur le marché, un intérêt particulier était porté sur le CGSe, soit le CuGaSe_2 . Les matériaux semi-conducteurs aux valeurs de bandes interdites élevées ont l'avantage d'être associés à de hauts photovoltages et ont les propriétés adéquates pour une utilisation dans des cellules à jonctions multiples, sur le dessus de la cellule ²⁸. Ce semi-conducteur chalcopyrite ternaire ayant une valeur de bande interdite de 1,68 eV a atteint une efficacité maximale de 9,7% ²⁹ pour une cellule de configuration $\text{Au/CuGaSe}_2/\text{CdS/ZnO/MgF}_2$, où les cristaux de CGSe ont été formés avec la technique de transport par vapeur chimique; MgF_2 sert ici de revêtement anti-reflet. Malgré les nombreux travaux effectués sur ce semi-conducteur, soit sous forme polycristalline ou monocristalline, l'efficacité de conversion n'a pu dépasser 10%. Il a été noté que la limitation de sa performance est principalement due au taux de recombinaisons important à l'interface ³⁰.

1.5.2 Cellules photovoltaïques électrochimiques

Une alternative aux technologies basées sur une jonction $p-n$ est l'utilisation de cellules photovoltaïques électrochimiques (CPE), dont le principe de fonctionnement est présenté à la Figure 1.9. Ces cellules sont généralement composées d'une photo-anode, constituée d'un semi-conducteur de type n déposé sur un support de verre munie d'une couche conductrice (ITO ou FTO, où FTO désigne l'oxyde d'étain dopé au fluor), d'une cathode (catalyseur) et d'une solution électrolytique appropriée située entre les deux électrodes. Cette solution contient un couple redox impliqué dans les échanges électroniques aux électrodes, ainsi qu'un sel support qui assure une conductivité suffisante de la solution. À la Figure 1.9, $E_{F,sc}$ représente le niveau de Fermi du semi-conducteur, $E_{F,el}$ celui de l'électrolyte, $E_{F,cath}$ celui de la cathode, E_g est la bande interdite du semi-conducteur, ox désigne les espèces oxydées du couple redox, red symbolise les espèces réduites, V_{ph} représente le photovoltage de la cellule et $h\nu$ correspond à l'énergie des photons incidents.

Lorsque le semi-conducteur de type n est irradié par des rayons lumineux dont l'énergie est égale ou supérieure à la valeur de sa bande interdite, des électrons sont promus de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui génère des paires électron/trou. Le contact entre le semi-conducteur et le milieu électrolytique forme une jonction, dont la principale conséquence est la courbure des bandes de valence et de conduction représentées respectivement par E_v et E_c , tel que discuté précédemment (section 1.5.1). Une couche diffuse à l'intérieur du matériau (zone de déplétion des porteurs majoritaires, les électrons) est ainsi formée. Cette zone est caractérisée par une différence de potentiel entre l'interface semi-conducteur/électrolyte et le volume du matériau, produisant ainsi un champ électrique. Ce champ dirige les trous vers l'interface pour provoquer la photooxydation des espèces réduites du couple redox (voir Figure 1.9).

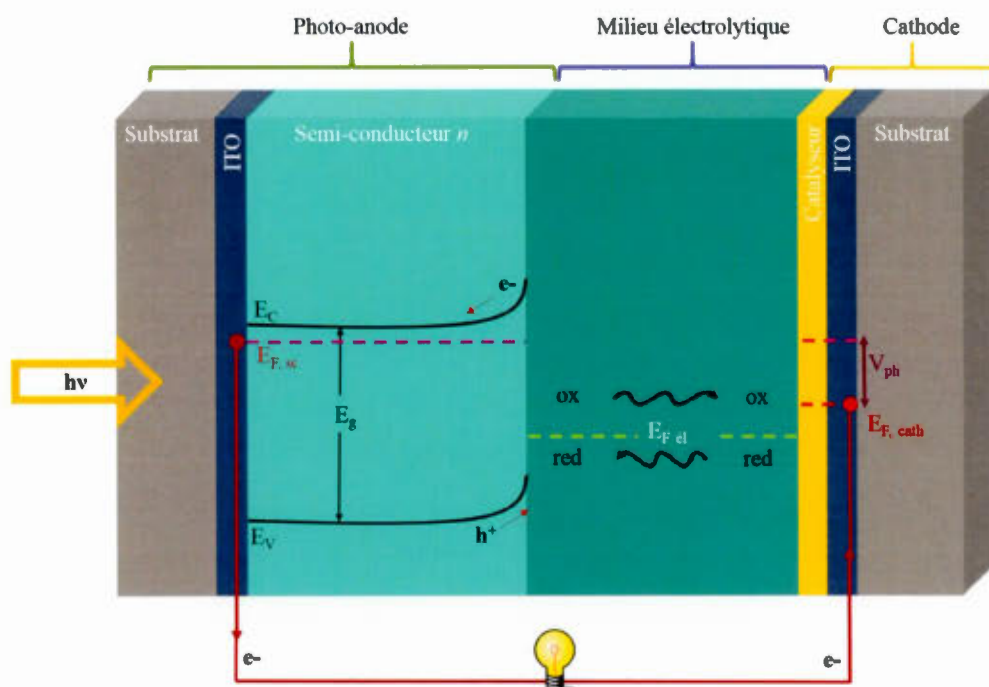


Figure 1.9 Représentation d'une cellule photovoltaïque électrochimique sous illumination utilisant un semi-conducteur de type n .

Les espèces oxydées formées se déplaceront vers la cathode, par migration ou diffusion, pour être réduites par les électrons venant du circuit externe de la cellule. Ces électrons, qui proviennent de la bande de conduction du matériau semi-conducteur, sont ceux qui ont été promus de la bande de valence suite à l'illumination du matériau. Le cycle est complété lorsque les espèces réduites retournent vers la photo-anode. De plus, les niveaux d'énergie du semi-conducteur doivent être situés adéquatement par rapport au niveau de Fermi du milieu électrolytique pour maximiser le photocourant et le photovoltage, et donc la puissance maximale débitée par la cellule. Ainsi, la différence entre le niveau de Fermi du semi-conducteur et celui de la cathode constitue le photovoltage (V_{ph}), tel qu'indiqué à la Figure 1.9.

La première cellule photovoltaïque électrochimique (CPE) a été développée par Gerisher et Goberecht ³¹ en 1976 avec une efficacité de conversion de 5,5 %. Elle était principalement composée d'une photo-anode à base de *n*-CdSe, d'une cathode de SnO₂ et du couple redox réversible $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} | \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et ce, en milieux aqueux. Néanmoins, il a été noté qu'une dégradation du matériau semi-conducteur photosensible (CdSe) avait lieu. En effet, cette dégradation est due au phénomène de photocorrosion, considérant le milieu aqueux dans lequel se trouvent les électrodes ³². La photocorrosion se produit lorsque les trous photogénérés par le CdSe finissent par oxyder le matériau photosensible au lieu d'oxyder les espèces réduites du couple redox. Ceci peut être dû au fait que la réaction d'oxydation des espèces réduites se fait trop lentement. C'est ainsi que l'idée d'utiliser un milieu électrolytique organique a émergé ³³, puisque le processus de photocorrosion est favorisé en milieu aqueux considérant l'important pouvoir de solvation de l'eau. Notre laboratoire a déjà effectué des travaux sur une CPE composée d'une photoanode de *n*-CdSe, d'une cathode d'ITO et d'un film à base de copolymère de poly(oxyde) d'éthylène $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$ complexé à un couple redox CsT/T₂ (sel de césium du 5-mercapto-1-méthyltetrazole / disulfuré di-5-1-méthyltetrazole) et donc, sans solvant ¹¹. Cette cellule a démontré une stabilité intéressante, mais quelques problèmes au niveau de l'électrolyte polymère ont été observés. Entre autres, le polymère avait tendance à augmenter la résistance de la cellule considérant le fait qu'il est partiellement cristallisé, diminuant ainsi sa conductivité ionique ainsi que le mouillage des électrodes. Pour remédier à cette situation, cet électrolyte a ensuite été remplacé par un électrolyte sous forme de gel ³⁴. Cependant, malgré que les problèmes précédents aient été relativement rectifiés, le gel s'asséchait à cause de la pression de vapeur élevée des solvants utilisés, soit le mélange DMF/DMSO (diméthylformamide/diméthylsulfoxyde).

Les CPE sont les cellules intermédiaires entre les cellules photovoltaïques dites solide-solide et les cellules photovoltaïques à pigment photosensible. Les CPE rejoignent les cellules solide-solide par l'utilisation d'une photoélectrode (*n* ou *p*) composée d'un

matériau semi-conducteur absorbant dans le visible, ainsi que d'une contre-électrode qui peut être composée d'un semi-conducteur ou d'un métal, comme le platine. D'un autre côté, les CPE s'identifient aux cellules à colorant photosensible par l'utilisation d'une solution électrolytique comprenant un couple redox. Ces dernières, soit les cellules à pigment photosensible, font partie de la troisième génération de cellules solaires et sont présentées à la section suivante.

1.5.3 Cellules à pigment photosensible

Les cellules à colorant photosensible sont des cellules faisant partie de la troisième génération de cellules solaires et pouvant aussi être appelées cellules de Grätzel, basée sur le nom de leur inventeur. En effet, Michael Grätzel et son collègue Brian O'Regan³⁵ ont mis au point une cellule photovoltaïque dont le fonctionnement ne nécessite pas l'emploi de matériau semi-conducteur coûteux ou qui doit être d'une qualité supérieure. La cellule en question comprend une photo-anode, soit un film semi-conducteur transparent mésoporeux de TiO_2 d'une épaisseur de l'ordre de 12 μm sur lequel est adsorbée une monocouche d'un pigment photosensible responsable de l'absorption des photons. Ce colorant photosensible est aussi appelé sensibilisateur (S). Ce n'est donc pas le semi-conducteur qui joue le rôle de matériau photosensible dans la cellule Grätzel. Il agit seulement en tant que séparateur de charges, contrairement à la cellule photovoltaïque solide-solide ou électrochimique où il joue ces deux rôles. La cellule contient aussi un médiateur, constitué d'un couple redox responsable de la régénération du colorant. La cathode, quant à elle, est constituée d'un catalyseur, comme le platine par exemple. La Figure 1.10 présente le principe de fonctionnement d'une cellule de type Grätzel.

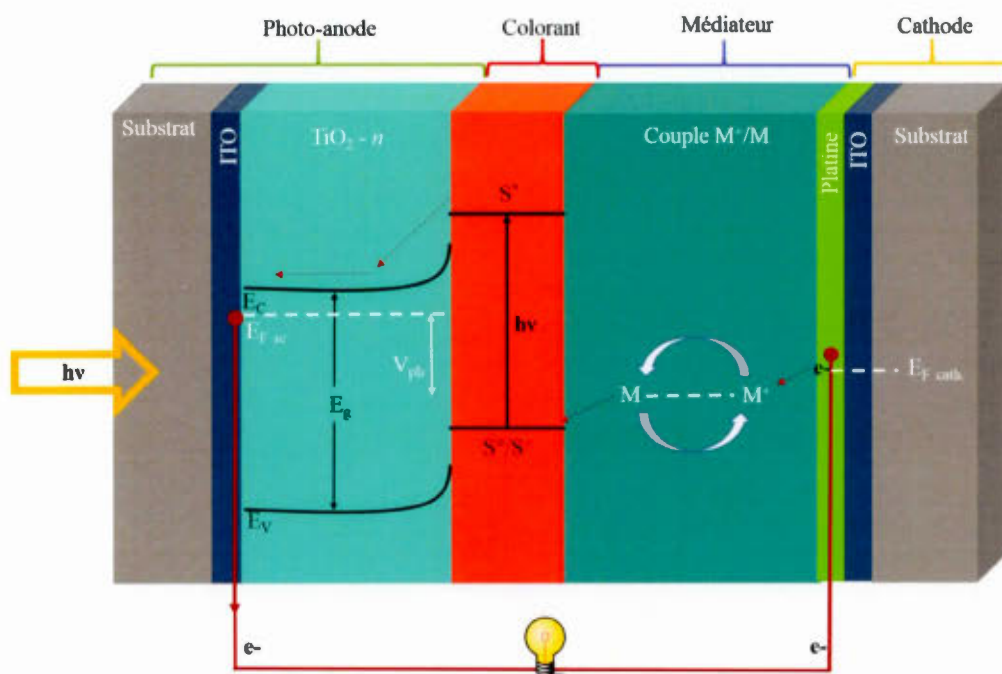


Figure 1.10 Cellule à pigment photosensible sous illumination.

Dans cette figure, S° représente le niveau fondamental du sensibilisateur, S^{+} est son niveau oxydé, S^{*} est son niveau excité, et M et M^{+} sont les espèces réduites et oxydées respectivement. Suite à l'illumination de la cellule, des photons d'énergie $h\nu$, où h est la constante de Planck et ν est la fréquence de la radiation lumineuse, sont absorbés par le colorant. Un électron des molécules composant ce sensibilisateur passe alors de son état fondamental (S°), défini par sa plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO), vers son état excité (S^{*}) appelé également LUMO (plus basse orbitale moléculaire vacante). L'électron est ensuite injecté très rapidement (de l'ordre de la femtoseconde) dans la bande de conduction du TiO_2 , laissant la molécule sous une forme oxydée, avant de passer dans le circuit externe. Dans une cellule de type Grätzel, la séparation des charges est efficace, considérant que la régénération de l'électron perdu par le

sensibilisateur se fait par l'intermédiaire d'un couple redox (M^+/M) composant le médiateur, généralement constitué du couple I_3^-/I^- . La forme oxydée S^+ est ainsi réduite à sa forme initiale S^0 par l'électron libéré lors de l'oxydation de M en M^+ . La forme réduite (M) sera régénérée à son tour par la réduction de la forme oxydée (M^+) à la cathode par un électron provenant du circuit externe.

Le semi-conducteur TiO_2 a une valeur de bande interdite de 3,2 eV sous la forme cristalline anatase ³⁶, et donc absorbe seulement dans la portion Ultra-Violet du spectre solaire, réduisant de ce fait son efficacité de conversion d'énergie. L'utilisation d'un colorant adsorbé à la surface du TiO_2 vient cependant résoudre ce problème, améliorant ainsi le transfert de charge. Le TiO_2 est grandement convoité considérant son important caractère mésoporeux avec des réseaux cristallins à l'échelle nanométrique. Entre ces particules se trouvent des pores qui peuvent être remplis d'un matériau semi-conducteur, d'un milieu conducteur, d'un polymère ou d'un milieu électrolytique. Ceci résulte en une grande surface de contact entre deux matériaux pénétrant l'un dans l'autre et menant ainsi à un transport de charges facilité ³⁶.

Les cellules à pigment photosensible conventionnelles sont constituées d'un colorant (sensibilisateur) à base de ruthénium, d'un médiateur composé du couple redox I_3^-/I^- , et d'une cathode de platine. Néanmoins, une nouvelle technologie a amené l'utilisation d'un colorant à base de porphyrine et d'un médiateur redox à base de cobalt [tris(2,2'-bipyridyl)cobalt(II/III) symbolisé $[Co(bpy)_3]^{2+/3+}$], résultant en une efficacité de conversion record de 13% en 2014 ³⁷. Cette nouvelle génération de cellules Grätzel caractérise la porphyrine comme un matériau donneur- π -accepteur. En effet, l'importante absorption molaire de ce colorant permet l'utilisation de TiO_2 en film mince et évite l'utilisation d'un colorant contenant le ruthénium (II) qui est très onéreux. Aussi, durant les dernières années, un nouveau type de cellule Grätzel a été conçu, soit un hybride de cellule à pigment photosensible et de cellule photovoltaïque solide-solide où l'électrolyte est remplacé par un matériau conducteur solide. En 2013,

Grätzel en est arrivé à une efficacité de conversion de 15% avec une cellule contenant le perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)³⁸. D'autres travaux, réalisés dans notre laboratoire, ont démontré pour la première fois la possibilité d'employer avantageusement un couple redox organique disulfure/thiolate transparent, en remplacement du couple I_3^-/I^- fortement coloré et hautement corrosif pour la cathode de platine et les contacts électriques à l'argent³⁹. Notre groupe de recherche a aussi été le premier à démontrer que le sulfure de cobalt pouvait se substituer au platine plus coûteux comme matériau de cathode⁴⁰.

Malgré les nombreux avantages reliés à l'utilisation de la cellule à pigment photosensible, le plus grand désavantage actuel réside dans l'utilisation d'un électrolyte liquide. Des répercussions importantes peuvent avoir lieu dans le cas d'une température trop élevée, où des fuites peuvent avoir lieu, et dans le cas contraire d'une température trop basse où le liquide peut geler et nuire significativement à la production d'énergie. L'emploi de liquides ioniques thermiquement stables sur une large fenêtre de températures offre un avenir prometteur.

1.6 Semi-conducteurs chalcopyrites

Les chalcopyrites sont des minéraux basés sur la formule chimique ABX_2 , originellement du composé CuFeS_2 , et qui ont un arrangement cristallin de type tétraédrique⁴¹. La structure des chalcopyrites ternaires est souvent comparée à celle des composés sphalérites, tel que ZnS , qui d'ailleurs est considéré comme leur analogue binaire. Les composés chalcopyrites sont souvent décrits comme des composés I-III-VI₂, où I inclue les éléments Cu ou Ag, III comprend Al, In ou Ga et où VI représente les éléments S, Se ou Te¹⁹. La famille des composés chalcopyrites est connue pour son utilisation importante en tant que matériaux photosensibles dans les

applications photovoltaïques. Il a été démontré que les matériaux contenant un excès d'éléments du groupe I (Cu et Ag) ne fonctionnent pas très bien lorsqu'assemblés en cellule. Cependant, les cellules les plus performantes dans la catégorie des chalcopyrites sont associées aux matériaux à base de cuivre. En effet, ceux-ci combinent deux facteurs importants pour obtenir une bonne performance, soit un coefficient d'absorption ainsi qu'une mobilité de charges élevés ¹⁹. C'est dans cette perspective que les chalcopyrites ternaires les plus utilisés sont CuInSe_2 , CuInS_2 et CuGaS_2 . C'est en 1953 qu'une étude plus complète des composés chalcopyrites a été publiée ⁴². Cette étude, de la croissance et de la caractérisation structurale, a permis l'initiation et l'approfondissement des connaissances sur cette famille de composés. Ces premières investigations étaient uniquement axées sur la forme monocristalline, alors que les recherches les plus récentes se concentrent surtout sur les films minces de grandes surfaces composés de ces matériaux. Les cellules photovoltaïques à l'étude comprenaient seulement les composés à base de sélénium, jusqu'au moment où le silicium et le CdS se fassent valoir durant cette décennie. Suite à cela, les premières cellules à base de matériaux chalcogénures étaient composées de Cu_2S -CdS, et ce, avec une efficacité de 10% dans les années 1970 ⁴³. Le Cu_2S nuisait cependant à la stabilité de la cellule, d'où l'idée d'ajouter un nouvel élément à la structure pour ainsi en former un composé chalcopyrite ternaire stable. C'est dans cette perspective que l'indium fut considéré, résultant ainsi en une cellule à base de CuInSe_2 ayant une efficacité de 12% en 1974 ⁴⁴.

Nombreux sont les avantages associés à l'utilisation des semi-conducteurs de type chalcopyrite dans les applications photovoltaïques. Les valeurs de bande interdite de chacun permettent le recouvrement nécessaire du spectre solaire, menant ainsi à l'obtention d'importantes efficacités de conversion, que ce soit pour des cellules solaires à homojonction, hétérojonction ou jonctions multiples. Le fait que ces matériaux soient moins vulnérables aux impuretés et aux défauts cristallins que le silicium constitue aussi un avantage essentiel à considérer. De plus, considérant leur

important coefficient d'absorption, ils sont un atout pour l'industrie des piles solaires à base de films minces, qui est en pleine expansion. Le fait que ces matériaux aient les propriétés adéquates et puissent revêtir de très grandes surfaces à des coûts acceptables est primordial. En effet, cette capacité de former des modules de films minces est un atout indispensable, étant donné que des milliers de km^2 de cellules solaires sont nécessaires pour contribuer aux besoins mondiaux en énergie. Ces modules démontrent, entre autres, une excellente stabilité à long terme et ce, dans une variété importante de climats. Par exemple, des modules à base de matériaux chalcopyrites (CISe et CIGSe) ont été testés dans les laboratoires extérieurs du NREL au Colorado. Sur une période d'analyse de 17 ans, un niveau très faible de dégradation a été noté, certifiant ainsi l'importante stabilité de cette famille de composés ⁴⁵.

Les chalcopyrites comprennent de nombreux composés, qui peuvent être binaires ou ternaires, comme vu précédemment avec le CuInS_2 qui est sous la forme ABX_2 . Cependant, il est aussi possible d'obtenir des dérivés chalcopyrites quaternaires et ce, en substituant un des métaux par un autre pour ainsi obtenir un composé sous la forme $\text{AB}_{1-x}\text{M}_x\text{X}_2$, où M substitue partiellement B ⁴¹. Cette substitution peut être intéressante sous plusieurs aspects, principalement au niveau du coût et de l'accessibilité, considérant que certains métaux, tel l'indium, sont très dispendieux et plutôt rares. Il est aussi intéressant de considérer le changement graduel que subit le composé quaternaire avec le taux de substitution au niveau des différentes propriétés du matériau. En effet, il est possible de répondre à différents besoins avec un même matériau semi-conducteur en modifiant la stœchiométrie des éléments présents. De ce fait, les paramètres de maille, la bande interdite et l'indice de réfraction du matériau peuvent être modulés selon l'usage.

C'est dans cette perspective qu'est présenté le semi-conducteur $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGSe). En effet, le CIGS est le matériau semi-conducteur polycristallin le plus prometteur jusqu'à présent dans la catégorie des films minces à base de matériaux chalcopyrites,

considérant le faible coût relatif et la haute efficacité de conversion qui y sont associés. Le semi-conducteur $\text{Cu}(\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ a une valeur de bande interdite pouvant varier de 1,04 eV (pour $x=0$) à 1,68 eV (pour $x=1$)⁴⁶, mais il a été prouvé que c'est avec une bande interdite de 1,15 eV, correspondant à un ratio atomique $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ de 0,3, que les meilleures performances sont obtenues⁴⁷. Il a été aussi démontré qu'une importante concentration en gallium peut augmenter le nombre de défauts dans la structure et ainsi diminuer la performance de la cellule. Cette diminution de l'efficacité de la cellule est manifestée par une inaptitude du V_{co} à augmenter proportionnellement avec la valeur de la bande interdite⁴⁸.

Néanmoins, les films minces de CIGS détiennent plusieurs avantages dont une valeur de bande interdite ajustable⁴⁹, une excellente stabilité en milieu extérieur⁵⁰ et une résistance aux radiations (durcissement électrique)⁵¹, en plus de fournir une puissance spécifique de 919 W/kg, soit la plus élevée parmi tous les types de cellules solaires⁵². Cependant, c'est par sa performance en cellule que le CIGS se démarque des autres semi-conducteurs chalcopyrites. En effet, un nouveau record mondial de 21,7% a été enregistré pour une cellule d'une surface active de 0,5 cm² et possédant la configuration suivante: $\text{SLG}/\text{Mo}/\text{CIGS}/\text{CdS}/\text{ZnO}/\text{ZnO-Al}/\text{Ni-Al-Ni}/\text{MgF}_2$ ⁵³. Ce record est attribuable à l'étape du traitement post-déposition (PDT) alcaline. En effet, après la déposition du semi-conducteur CIGS par co-évaporation, un type p est engendré et cette étape est suivie par la diffusion d'éléments alcalins provenant du substrat vers la couche semi-conductrice. Ceci contribue principalement à la hausse en efficacité pour cette cellule à base de CIGS polycristallin. Les études sur les cellules à base de CIGS continuent sans cesse de progresser dans le but de hausser leur performance, que ce soit par l'amélioration des propriétés électriques et optiques ou par le perfectionnement des méthodes de déposition et de caractérisation⁵⁴.

1.7 Propriétés du CuInS_2

Le CuInS_2 est un semi-conducteur ternaire de type chalcopyrite. Il est caractéristique du groupe IV des semi-conducteurs qui ont une configuration tétraédrique selon la règle de Grimm-Sommerfeld qui stipule qu'il doit y avoir une moyenne de quatre atomes par site atomique ⁴¹. Ainsi, chaque atome a quatre voisins, qui correspondent aux coins d'un tétraèdre, comme le montre la Figure 1.11. La maille d'une structure chalcopyrite comprend huit atomes et correspond donc à un réseau tétragonal centré parmi les réseaux de Bravais (Figure 1.11b). Dans une structure tétragonale, tous les angles sont de 90° alors que les paramètres de maille a et b sont égaux, mais différents de c comme le montre la Figure 1.11a. Chaque atome de soufre correspond à un centre d'un tétraèdre et les coins sont occupés par des cations indium et cuivre. Considérant le fait que les atomes de soufre lient ces deux cations, les deux liaisons ne sont évidemment pas identiques et ont donc des longueurs différentes, résultant ainsi en une légère distortion du tétraèdre. De ce fait, le ratio des paramètres c/a n'est pas de 2 exactement, mais plutôt de 2,02, considérant que a et c sont de 5,523 et 11,1410 Å, respectivement⁵⁵.

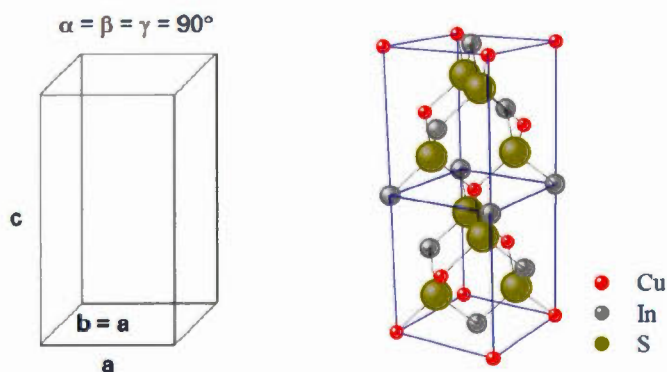


Figure 1.11 a) Représentation d'une maille tétragonale élémentaire; b) structure cristalline du CuInS_2 ⁴¹.

Le matériau semi-conducteur CuInS_2 (CIS) est très prometteur considérant ses nombreux attraits, comme la valeur de sa bande interdite directe de 1,5 eV ¹⁴ impliquant donc qu'il couvre la majeure partie du spectre visible et qu'il absorbe peu les rayons UV. Aussi, son coefficient d'absorption très élevé de 10^5 cm^{-1} à 730-750 nm ⁵⁶ permet son utilisation sous forme de couche mince, considérant que 99% des photons sont absorbés par le premier micron du film ¹⁴. Également, sa faible toxicité est un point intéressant à considérer si l'on considère l'importante nocivité de ses analogues à base de cadmium ou de sélénium (CdTe ou CuInSe_2). Le CIS peut être dopé n ou p selon la stœchiométrie des atomes d'indium et de cuivre. Il est important de rappeler qu'un semi-conducteur intrinsèque, donc non dopé, a une résistance électrique importante ainsi qu'un nombre de porteurs de charge limité. En le dopant pour devenir un semi-conducteur extrinsèque, le nombre de porteurs de charge augmente et la résistance électrique diminue. Dans le cas du CIS, si $\text{In/Cu} < 1$, cela favorise une conductivité de type p , considérant que le cuivre est en excès. Le nombre de valence du cuivre étant moins important que celui de l'indium, cela implique donc que les trous seront les porteurs de charge majoritaires dans ce cas. Puis, dans le cas contraire, où le ratio $\text{In/Cu} > 1$, une conductivité de type n est favorisée. L'excès d'indium implique ainsi que les électrons sont les porteurs de charge majoritaires.

Les films minces à base de CIS ont un potentiel très intéressant considérant leur efficacité théorique de 30% ⁵⁷. Cependant, il s'agit d'une technologie relativement récente et de ce fait, mène à une efficacité maximale rapportée de 13% ⁵⁸ jusqu'à présent pour une cellule ayant la structure suivante: $\text{TCO/CdS/CuInS}_2/\text{CuGaS}_2/\text{Mo/SLG}$. Cette cellule a été assemblée en plusieurs étapes. Premièrement, des précurseurs de Ga et Cu ont été déposés par évaporation sous vide sur un substrat de verre sodocalcique (« soda-lime glass », SLG) recouvert d'une couche de molybdène. La couche métallique résultante d'une épaisseur variant entre 150 et 240 nm est ensuite sulfurée à 530 °C dans une atmosphère de H_2S pour ainsi former la couche de CuGaS_2 . Cette couche de base constituée de CuGaS_2 permet une meilleure adhésion au

molybdène de la couche absorbante composée de CuInS_2 . La couche de CIS est ensuite déposée par évaporation d'In et de Cu pour en former un film de 1 μm . Après la sulfuration, le film est immergé dans une solution de KCN pour retirer la phase secondaire Cu_xS formée et qui constitue une impureté. Finalement, la couche de CdS est formée par dépôt par bain chimique sur laquelle est ensuite déposée la couche de TCO (« transparent conductive oxide ») par pulvérisation à magnétron réactif.

Les méthodes les plus utilisées pour la synthèse de CuInS_2 sont principalement la sulfuration thermique rapide de précurseurs métalliques (« rapid thermal sulfurization of metallic precursors ») ainsi que la méthode de co-évaporation. Ces méthodes sont relativement dispendieuses considérant les conditions très spécifiques dans lesquelles se font les dépôts. La qualité et la pureté du film obtenu dépendent de la qualité du vide ainsi que des matériaux de départ. Beaucoup de paramètres sont à considérer, entre autres la température de sulfuration et la concentration en H_2S , en plus du fait que ce gaz est inflammable, explosif et toxique. Ces méthodes impliquent aussi la formation de composés secondaires à base de cuivre à la surface du film, diminuant ainsi l'efficacité de la cellule considérant qu'ils ont une basse résistivité électrique, ce qui implique que l'électron ou le trou photogénéré peut facilement se diriger vers le contact arrière de la cellule ⁵⁹. D'autres méthodes de synthèse, telles que la pulvérisation à magnétron réactif, la pyrolyse par pulvérisation, le dépôt par bain chimique, l'évaporation thermique et l'électrodéposition ont aussi été étudiées. Malgré que certaines d'entre elles sont moins dispendieuses, le problème réside dans le fait que la plupart du temps, seul un type *p* peut être généré.

Quelques méthodes de synthèse chimique ^{60, 61} en milieu organique et utilisant des agents liants organiques ont été développées au courant des années pour produire des particules de CIS de type *n*, donc avec un excès d'indium. Cependant, ces méthodes résultaient en des particules de CIS de petites tailles accompagnées d'impuretés indésirables, ce qui n'est pas favorable pour des applications photovoltaïques. C'est

dans cette perspective que le laboratoire du Professeur Benoît Marsan a développé une nouvelle méthode de synthèse colloïdale ^{10, 62} pour le semi-conducteur CuInS_2 inspirée de la méthode colloïdale employée par Czekelius *et al.* ⁶¹, permettant ainsi d'obtenir des nanoparticules semi-conductrices de type n . La synthèse modifiée omet l'utilisation du liant organique proposé par Czekelius, mais se différencie principalement par l'utilisation d'un différent solvant, une autre source de soufre, non organique cette-fois, et implique un ordre d'addition distinct des réactifs en plus de différentes durées et températures de réactions.

1.8 Propriétés du Cu(In,Al)S_2

Considérant que l'aluminium est un élément très abondant, particulièrement au Québec, en plus de son accessibilité et son coût relativement faible, notre laboratoire s'est également intéressé au matériau semi-conducteur CuAlS_2 . Les ressources naturelles et le coût de l'indium ne permettront pas le développement à l'échelle mondiale de matériaux le composant, donc l'alternative de l'aluminium a été considérée. Cependant, les résultats lui dévoilent un caractère isolant considérant sa valeur de bande interdite de 3,5 eV ⁶³, faisant de lui le semi-conducteur ternaire chalcopyrite ayant la valeur de bande interdite la plus élevée ⁶⁴. Ses propriétés optiques et luminescentes lui octroient une attention particulière, spécialement dans le domaine des dispositifs électroluminescents (bleu-ultraviolet).

La substitution partielle de l'indium par de l'aluminium est potentiellement intéressante, considérant que le matériau quaternaire résultant, soit le $\text{Cu(In}_{1-x}\text{,Al}_x\text{)S}_2$ (CIAS), aurait des propriétés flexibles selon sa composition, comme c'est le cas avec le $\text{Cu(In}_{1-x}\text{,Ga}_x\text{)Se}_2$ (CIGSe) préalablement présenté. En effet, la valeur de bande interdite du CIAS peut ainsi varier de 1,5 eV (pour $x=0$) jusqu'à 3,5 eV (pour $x=1$), le rendant ainsi intéressant pour des cellules photovoltaïques à homojonction et à hétérojonction.

En plus d'être moins dispendieux et plus accessible que le gallium, il a été prouvé qu'une quantité plus faible d'aluminium par rapport au gallium résulte en la même valeur de bande interdite ⁶⁵, diminuant ainsi les coûts de production. Ceci est attribuable au fait que l'atome d'aluminium a une taille plus petite que celle du gallium, résultant ainsi en un impact plus important au niveau de la bande interdite. Toujours en relation avec la taille des substituants, il a été aussi prouvé que la substitution de l'In par le Ga mène à des modifications dans la structure du CIS plus importantes que dans le cas de la substitution par l'Al ⁶⁶ et implique aussi la présence plus éminente de défauts dans la structure du CIGS ⁶⁷.

Les études qui ont été faites sur la substitution partielle de l'indium par l'aluminium se tournent essentiellement vers le composé Cu(In,Al)Se_2 et moins vers le Cu(In,Al)S_2 . Les méthodes de déposition et de synthèse pour le CIAS et le CIASe les plus employées sont les suivantes: évaporation thermique sous vide ⁶⁸, pyrolyse par pulvérisation ⁶⁹, pulvérisation à magnétron réactif ⁷⁰, SILAR (« successive ionic layer adsorption and reaction ») ⁷¹, dépôt par bain chimique ⁷², sulfuration de précurseurs métalliques pulvérisés ⁷³ ainsi que la méthode élaborée par le laboratoire NREL, soit le « three-stage co-evaporation process » ⁷⁴.

Cette dernière méthode a résulté en une efficacité de conversion record de 12,6% pour le CIAS, avec la cellule de configuration $\text{Al/NiCr/ITO/ZnO/CdS/CIAS/Mo/SLG}$. Quant au CIASe, une efficacité record de 16,9% ⁶⁶ a été rapportée pour une cellule ayant la structure suivante: verre/ $\text{Mo/Cu(In,Al)Se}_2/\text{CdS/ZnO/ITO/grille Ni-Al/MgF}_2$ et dont la couche absorbante de CIASe a été déposée par évaporation. Cependant, comme précisé plus tôt, ces techniques de synthèse et déposition des matériaux semi-conducteur sont très dispendieuses et nécessitent des conditions expérimentales très contrôlées. C'est dans cette optique qu'il est maintenant question d'adapter la synthèse colloïdale initialement élaborée pour le CIS, au laboratoire du Professeur Marsan, pour

synthétiser des nanoparticules de CIAS. Cette synthèse sera présentée et décrite au chapitre II.

1.9 Objectifs du projet de recherche

Ce projet de maîtrise consiste ultimement au développement d'une cellule solaire à jonction solide-solide avec la configuration $n\text{-Cu(In,Al)S}_2 \mid p\text{-Cu(In,Al)S}_2$, où les nanoparticules de CIAS sont synthétisées par la méthode colloïdale développée au laboratoire ^{10, 62}.

Premièrement, il est question de modifier la synthèse colloïdale du CIS afin d'accommoder l'addition de l'aluminium dans la structure, pour ainsi en former des particules de CIAS de type n , de taille nanométrique et qui soient cristallines. Ces caractéristiques permettent l'obtention de particules avec une grande surface spécifique (pour un photocourant plus élevé) et avec moins de joints de grains (en lien avec la cristallinité), menant ainsi à une diminution potentielle du taux de recombinaison électrons/trous lors de l'illumination de la cellule. Pour pouvoir synthétiser des nanoparticules de type n , il faut inclure un excès d'indium et d'aluminium par rapport au cuivre ($\text{In+Al/Cu} > 1$). Un excès de 5% sera donc pris en considération pour la synthèse et différentes compositions de CIAS ($\text{Cu}_{1.0}(\text{In}_{1.05-x}, \text{Al}_x)\text{S}_{2.1}$, où $x = 0; 0,05; 0,10; 0,20$ et $0,50$), seront synthétisées.

Ces différentes compositions de CIAS seront ensuite analysées par plusieurs méthodes de caractérisation pour ainsi en étudier leurs propriétés chimiques, cristallines, physico-chimiques, optiques et électrochimiques en fonction du contenu en aluminium. Celles-ci permettront, entre autres, l'analyse de la stœchiométrie du matériau, de sa cristallinité, de la taille des cristallites, de la morphologie des particules en plus de la détermination des valeurs de bande interdite. Les propriétés électrochimiques, quant à

elles, mèneront à la détermination du type de conductivité, des valeurs de densités de porteurs de charge majoritaires, des niveaux de Fermi et des énergies de bandes de valence et de conduction. Les caractérisations chimiques, cristallines et physico-chimiques se feront sur les poudres synthétisées des différentes compositions de CIAS, alors que les caractérisations optiques et électrochimiques se feront sur des films préparés en laboratoire. Il est important de préciser que les propriétés électrochimiques du CIAS seront analysées via une cellule électrochimique, comprenant un système à trois électrodes et une solution électrolytique composée d'un couple redox organique et d'un sel support.

CHAPITRE II

MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Méthodes de synthèse

Comme précisé dans le chapitre précédent, la synthèse colloïdale du CIS a été développée antérieurement dans le laboratoire du Professeur Marsan^{10, 62}. Suite à cette avancée, il a ainsi été possible d'amener les modifications nécessaires pour accommoder l'ajout de l'aluminium dans le composé ternaire. L'étudiant ayant établi cette méthode de synthèse pour le CIS a d'abord tenté plusieurs voies différentes, incluant différents produits de départ, solvants, ligands complexants, ordres d'addition des précurseurs métalliques et même des variations dans la stœchiométrie des métaux et dans les températures de réaction⁵. Ces modifications avaient pour but de diminuer les risques de contamination et d'avoir un meilleur rendement de conversion des photons en électrons, et donc d'obtenir des nanoparticules de CIS plus pures et plus cristallines. Il est important de rappeler qu'une meilleure cristallinité implique que les particules contiennent moins de défauts de structure, donc moins de joints de grain, et ainsi moins de risques de recombinaisons des paires électron/trou.

La substitution partielle de l'indium par l'aluminium a amené quelques variations dans la procédure. Il a été noté que le sel d'aluminium (AlCl_3) utilisé n'est pas soluble dans le solvant NMI, contrairement au sel d'indium (InCl_3) et en conséquence, il a fallu procéder à un léger chauffage de la solution. Considérant que ces deux métaux proviennent de la même famille chimique, il a été pris pour acquis que les deux auraient

un comportement similaire dans un même solvant. Une autre différence considérable dans les deux synthèses réside dans le fait que celle avec l'aluminium ne mène pas toujours à une décantation des nanoparticules à la toute fin de la synthèse. Il faut en conséquence traiter le mélange avec de l'acétonitrile pour permettre une meilleure séparation de phases, donc une séparation entre les nanoparticules nouvellement formées et le solvant. Les poudres de CIS et de CIAS résultantes des synthèses sont ensuite utilisées pour la formation de films sur substrat de verre ou d'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain), qui serviront respectivement pour les mesures optiques et comme électrodes pour la caractérisation électrochimique.

2.1.1 Mode opératoire

Avant de présenter la procédure expérimentale détaillée, les propriétés physiques des produits utilisés pour la synthèse, la formation des films ainsi que pour les analyses électrochimiques sont présentées au Tableau 2.1.

Pour comprendre les effets de l'aluminium dans la structure du CIS, il est important d'étudier différentes compositions. L'analyse d'une seule combinaison peut mener à des hypothèses et même parfois des faits, cependant ces derniers peuvent être confirmés ou rejetés par l'étude de plusieurs composés ayant des compositions variant dans leurs éléments. De ce fait, une tendance peut être ainsi établie, ou dans le cas contraire, il est possible de déterminer la composition démontrant les meilleures propriétés. C'est dans cette perspective que différents pourcentages d'aluminium ont été étudiés (0, 5, 10, 20 et 50 %), tout en gardant néanmoins un excès de 5% d'indium et d'aluminium ($\text{In} + \text{Al} = 1,05$) par rapport au cuivre (1,0). Cet excès permet de préserver les propriétés d'un semi-conducteur de type *n*, particularité nécessaire à une photo-anode.

Tableau 2.1 Propriétés physiques des composés et solvants utilisés pour la synthèse et la préparation des films, ainsi que pour les analyses électrochimiques.

Produits	Masse molaire (g mole ⁻¹)	Grade	Pureté (%)	Densité (g mL ⁻¹)	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)
Chlorure de cuivre (CuCl)	99,00	Standard (Aldrich)	≥ 99,995	4,14	430	-
Trichlorure d'indium (InCl ₃)	221,18	Anhydre (Aldrich)	≥ 99,999	3,46	586	-
Disulfure de de lithium (Li ₂ S)	45,95	Standard (Aldrich)	99,9	1,66	938	-
Trichlorure d'aluminium (AlCl ₃)	133,34	Anhydre (Aldrich)	≥ 99,999	2,44	190	-
N-Méthylimidazole (NMI)	82,10	Anhydre (Aldrich)	≥99,9	1,03	-60	198
Acétonitrile	41,05	Standard (Aldrich)	≥ 99,5	0,8	-46	82
Polyfluorure de vinylidène (PVdF)	534 000	Standard	-	0,78	175	-
N-méthylpyrrolidone (NMP)	93,13	HPLC (Aldrich)	≥ 99	1,03	-24	203
5-mercapto-1-méthyltétrazole (HT)	116,14	Standard (Aldrich)	98%	-	125-128	-
Tetrabutylammonium perchlorate (TBAP)	341,91	Électrochimique (Aldrich)	≥99,0%	-	211-215	-

Tableau 2.2 Quantités utilisées pour la synthèse colloïdale du CIAS, pour différentes compositions en aluminium et en indium.

Cu _{1,0} In _{1,05} S _{2,1} – (0 %)					
Produit	Concentration	Ratio molaire	Nombre de mmoles	Masse	Volume NMI
	mole/L			g	mL
CuCl	0,16	1,00	2,42	0,24	15,12
InCl ₃	0,07	1,05	2,54	0,56	36,30
Li ₂ S	0,11	2,10	5,08	0,23	46,18
AlCl ₃	/	0	0	0	0
Cu(In _{0,997} ,Al _{0,053})S _{2,1} – (5 %)					
CuCl	0,16	1,00	2,42	0,24	15,12
InCl ₃	0,07	0,9975	2,41	0,53	34,49
Li ₂ S	0,11	2,10	5,08	0,23	46,18
AlCl ₃	0,07	0,0525	0,13	0,02	1,82
Cu(In _{0,945} ,Al _{0,105})S _{2,1} – (10 %)					
CuCl	0,16	1,00	2,42	0,24	15,12
InCl ₃	0,07	0,945	2,29	0,51	32,67
Li ₂ S	0,11	2,10	5,08	0,23	46,18
AlCl ₃	0,07	0,105	0,25	0,03	3,63
Cu(In _{0,84} ,Al _{0,21})S _{2,1} – (20 %)					
CuCl	0,16	1,00	2,42	0,24	15,12
InCl ₃	0,07	0,840	2,03	0,45	29,04
Li ₂ S	0,11	2,10	5,08	0,23	46,18
AlCl ₃	0,07	0,210	0,51	0,07	7,26
Cu(In _{0,525} ,Al _{0,525})S _{2,1} – (50 %)					
CuCl	0,16	1,00	2,42	0,24	15,12
InCl ₃	0,07	0,525	1,27	0,28	18,15
Li ₂ S	0,11	2,10	5,08	0,23	46,18
AlCl ₃	0,07	0,525	1,27	0,17	18,15

Pour ce qui est du soufre, un ratio molaire de 2,1 est nécessaire pour compenser la partie du soufre qui est libéré durant le recuit sous forme de SO_2 . Le Tableau 2.2 présente les différents volumes et masses utilisés pour la synthèse des différentes compositions de $\text{Cu}_{1.0}(\text{In}_{1.05-x}\text{Al}_x)\text{S}_{2.1}$.

La synthèse colloïdale des particules de CIS et de CIAS comporte trois étapes distinctes; la préparation des solutions de départ, la formation du précurseur (intermédiaire) et finalement la formation des nanoparticules de CIS et de CIAS.

2.1.1.1 Préparation des solutions de départ

La synthèse colloïdale du $\text{Cu}_{1.0}(\text{In}_{1.05-x}\text{Al}_x)\text{S}_{2.1}$ débute par la préparation des solutions de départ, soit de trichlorure d'indium (InCl_3), de trichlorure d'aluminium (AlCl_3) et de disulfure de lithium (Li_2S) dans le solvant et agent complexant N-méthylimidazole (NMI), dont la structure est présentée à la Figure 2.1. Le NMI a été choisi comme solvant considérant son habileté à dissoudre les sels de métaux énumérés plus haut, mais surtout pour le Li_2S qui forme plutôt une suspension, en plus de sa capacité à complexer les atomes de cuivre, d'indium et d'aluminium par le doublet libre de l'atome d'azote qui n'est pas lié au groupement méthyl (voir Figure 2.1). Cette aptitude à complexer ces éléments permet en effet d'éviter l'utilisation d'un ligand complexant, comme par exemple la triphényl phosphite (TPP) utilisée antérieurement⁹. De plus, le NMI est un liquide transparent qui peut être employé sur une large gamme de température, allant de -60°C à 198°C (voir Tableau 1.1).

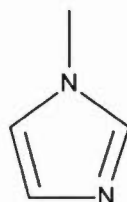


Figure 2.1 Structure moléculaire du solvant et agent complexant utilisé dans la synthèse: N-méthylimidazole.

Les trois solutions de départ doivent être préparées et préservées dans la boîte à gants sous atmosphère d'argon. Il s'agit d'une mesure de prévention, considérant leur importante sensibilité à l'humidité de l'air, ce qui évite toute forme de contamination, spécialement l'oxydation. Le trichlorure d'indium, soit une poudre blanche granuleuse, est soluble dans le NMI et forme une solution incolore translucide sous agitation magnétique (Figure 2.2a). Pour ce qui est de l' AlCl_3 , aussi de couleur blanche (Figure 2.2c), un léger chauffage est essentiel pour atteindre une solubilisation complète, résultant ainsi en une solution jaunâtre translucide. Cette dernière est ensuite ajoutée à chaud à la première pour en former un mélange binaire à teinte jaunâtre ($\text{InCl}_3/\text{AlCl}_3/\text{NMI}$) (Figure 2.2d). L'addition se fait à un débit de 2 ml/min, donc goutte à goutte et sous agitation magnétique, pour permettre un contrôle de la taille des particules qui sont formées au fur et à mesure. Finalement, la source de soufre se trouve sous forme de Li_2S , soit une poudre blanchâtre qui, lorsque mise en solution dans le NMI, prend la forme d'une suspension colloïdale stable légèrement verdâtre, mais qui devient rapidement blanchâtre après une dizaine de minutes d'agitation (Figure 2.2b). Cette suspension est qualifiée de stable puisqu'il n'y a pas de décantation lorsque l'agitation est interrompue; de ce fait, il n'y a pas de séparation de phase ni d'agglomération des colloïdes menant à une précipitation. Il est possible de voir à la Figure 2.2 l'apparence physique des trois solutions de départ en plus du mélange binaire formé par la mise en commun des solutions de InCl_3/NMI et AlCl_3/NMI .



Figure 2.2 Solutions de départ pour la formation du précurseur (intermédiaire): a) solution de InCl_3/NMI ; b) suspension de $\text{Li}_2\text{S}/\text{NMI}$; c) solution de AlCl_3/NMI avant chauffage pour solubilisation; d) mélange binaire ($\text{InCl}_3/\text{AlCl}_3/\text{NMI}$).

2.1.1.2 Formation du précurseur (intermédiaire)

Le précurseur du CIS, soit LiInS_2 , qui est en fait un intermédiaire, est formé par l'addition de la solution de InCl_3 dans le NMI à la solution de $\text{Li}_2\text{S}/\text{NMI}$ et ce, toujours dans la boîte à gants et à un débit de 2 ml/min. La réaction est démontrée par l'équation 2.1:



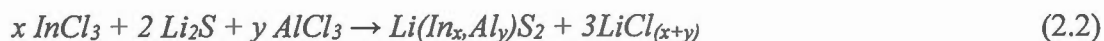
Cette addition amène un changement de couleur du mélange réactionnel. En effet, au fur et à mesure que l'indium est ajouté à la suspension de Li_2S , celle-ci passe d'une couleur blanche laiteuse à une couleur jaune translucide à la toute fin, comme présenté à la Figure 2.3.



Figure 2.3 Changements de couleur du mélange réactionnel lors de la formation du précurseur du CuInS_2 , soit le LiInS_2 .

La suspension de $\text{Li}_2\text{S}/\text{NMI}$ perd d'abord son opacité avec l'ajout de la solution de InCl_3/NMI , pour finalement obtenir le précurseur LiInS_2 , de couleur jaune et translucide. Pour accélérer ce processus, 3 traitements de 30 minutes au bain ultrasons permettent l'obtention de la solution jaune plus rapidement qu'une simple agitation magnétique pendant plusieurs jours. Il faut cependant bien s'assurer que la réaction soit complète, de sorte que la solution soit bien transparente, considérant que le précurseur est soluble dans le NMI. De plus, le vial contenant le précurseur doit être bien scellé autour du couvercle avec du Parafilm, pour éviter tout contact avec l'air et ainsi diminuer les risques d'oxydation lorsque sorti de la boîte à gants.

Pour ce qui est du CIAS, son précurseur $\text{Li}(\text{In},\text{Al})\text{S}_2$ est formé par l'addition du mélange binaire ($\text{InCl}_3/\text{AlCl}_3/\text{NMI}$) à la solution de $\text{Li}_2\text{S}/\text{NMI}$. La réaction est présentée comme suit (équation 2.2):



Dans ce cas, l'ajout constant du mélange binaire amène aussi un changement de couleur de la solution, mais cette fois-ci elle passe du blanc opaque de la solution de $\text{Li}_2\text{S}/\text{NMI}$ à un vert clair translucide, à quoi correspond le précurseur du CIAS (Figure 2.4). On comprend donc ici que l'aluminium est à l'origine de la couleur verte du précurseur $\text{Li}(\text{In},\text{Al})\text{S}_2$, contrairement à celui du CIS qui est jaune (absence d'aluminium). En effet, la solution de départ de $\text{Li}_2\text{S}/\text{NMI}$ perd rapidement sa couleur blanche et passe par plusieurs couleurs, comme présenté à la Figure 2.4.



Figure 2.4 Changements de couleur du mélange réactionnel lors de la formation du précurseur du $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{S}_2$, soit $\text{Li}(\text{In},\text{Al})\text{S}_2$.

2.1.1.3 Formation des nanoparticules de CuInS_2 ou de $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{S}_2$

Finalement, pour compléter la synthèse, il suffit d'ajouter la source de cuivre, sous forme de chlorure de cuivre, soit une poudre légèrement verdâtre et qui, solubilisée dans le NMI, donne rapidement une solution translucide verte foncée comme démontrée à la Figure 2.5. Celle-ci est ajoutée au précurseur, à la même vitesse que les additions précédentes et toujours dans la boîte à gants. Le précurseur passe du vert translucide pour le CIAS et du jaune translucide pour le CIS au brun opaque dans les deux cas. La perte de transparence est due à la réaction entre le précurseur et le cuivre pour former les particules de CIS/CIAS, qui ne sont pas solubles dans le NMI.

Les réactions de formation des nanoparticules de CIS et de CIAS sont représentées par les équations 2.3 et 2.4, respectivement:





Figure 2.5 Solution de CuCl/NMI.

Il faut respecter soigneusement la vitesse d'addition de la solution de cuivre, pour ainsi permettre un contrôle plus précis de la taille des particules.

Le mélange réactionnel subit ensuite un traitement thermique d'une nuit complète (12 heures) à 110 °C environ et sous agitation magnétique, permettant ainsi un accroissement de la taille des particules à l'échelle nanométrique. La solution passe finalement à une couleur noire opaque après peu de temps sur la plaque chauffante, comme démontré à la Figure 2.6. Après le traitement thermique, la solution est laissée au repos jusqu'à ce qu'une décantation soit claire et visible, ce qui va faciliter l'étape de filtration sous vide. Parfois, pour le CIAS, la décantation est plus difficile, donc l'ajout d'acétonitrile permet une meilleure séparation de la phase liquide de la phase solide, considérant que ce solvant est miscible avec le NMI. Il est possible aussi de prolonger le traitement thermique pour permettre une meilleure décantation. La phase solide est constituée des nanoparticules de CIS et de CIAS.



Figure 2.6 Changements de couleur après l'ajout de la solution de CuCl/NMI; formation des particules de CIS et de CIAS.

Lorsque les deux phases sont suffisamment distinctes et qu'il reste peu ou pas de particules en suspension, une filtration sous vide permet de récupérer les particules synthétisées. Pour ce faire, la phase liquide, donc le surnageant contenant le NMI, est retirée à l'aide d'une aiguille jointe à une seringue et transférée dans l'entonnoir du système de filtration. Cette étape accélère considérablement le processus de filtration, considérant que le solvant n'est plus en interaction avec la phase solide, donc prendra moins de temps à être filtré. Puis, la phase solide est filtrée à son tour, tout en maintenant l'entonnoir recouvert d'un papier Parafilm, ce qui évite ainsi les risques de contamination. L'étape de la filtration est illustrée à la Figure 2.7. Il est bien important de laver régulièrement le filtre retenant les particules de CIS et de CIAS avec de l'acétonitrile pour retirer tous les produits secondaires et résiduels de la synthèse en plus d'écarter toute trace de NMI du solide. Le filtre est ensuite récupéré dans un contenant en verre puis mis à l'étuve sous vide à 40 °C pendant 24 heures, permettant ainsi le séchage du produit à l'abri de toute forme de contamination. Lorsque séchée, la poudre est ensuite lavée de nouveau à l'acétonitrile et re-filtrée, séchée puis broyée. Le lavage consiste en un cycle de 30 minutes de bain ultrasons de la poudre synthétisée disposée dans un vial contenant de l'acétonitrile.



Figure 2.7 Montage de la filtration sous vide: séparation des nanoparticules de CIS et de CIAS de la phase liquide NMI.

Finalement, la poudre de couleur noire est recuite dans un four à 500 °C pendant 3 heures, étape favorisant la transition des phases amorphes en phases cristallines. Ces changements de structure impliquent de nouvelles caractéristiques physiques et chimiques, améliorant ainsi les propriétés conductrices du matériau semi-conducteur.

2.2 Méthodes de caractérisation

Cette section présente les méthodes de caractérisation utilisées pour l'étude des propriétés du CuInS_2 ainsi que des différentes compositions de $\text{Cu}_{1.0}(\text{In}_{1.05-x}\text{Al}_x)\text{S}_{2.1}$, où $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ et 0.50 . Les propriétés chimiques, physico-chimiques du volume, optiques et électrochimiques ont été étudiées. Les analyses ont été réalisées soit avec les poudres recuites ou soit avec des films préparées avec ces poudres. Les démarches pour la formation des films utilisés en UV-Vis et pour les analyses électrochimiques seront présentées plus loin dans ce chapitre.

2.2.1 Caractérisation chimique

2.2.1.1 Spectroscopie optique d'émission atomique par torche à plasma (ICP-OAES)

La spectroscopie ICP-OAES est une technique indispensable dans la détection de traces des métaux. Elle est utilisée dans le cas présent pour la détection et quantification des métaux présents dans le CIS et CIAS tels l'indium, l'aluminium ainsi que le cuivre, le soufre n'étant pas quantifiable. Cette estimation de la quantité des éléments présents permet de suggérer le type de conductivité, soit un type n ou un type p selon si l'indium ou le cuivre est en excès, respectivement. Les poudres de CIS et de CIAS subissent

préalablement une digestion acide permettant ainsi la quantification des ions Cu^{2+} , Al^{3+} et In^{3+} lors de l'analyse ICP. En effet, le signal d'émission de ces éléments est détecté à une longueur d'onde respective à chacun et ce, après leur excitation dans la torche à plasma. Ce plasma est composé d'argon qui circule à l'intérieur d'une bobine sur laquelle est appliqué un champ magnétique. L'échantillon liquide est introduit dans l'appareil puis est nébulisé dans le jet d'argon et s'incorpore finalement dans le plasma. L'appareil est muni d'un système de détection séquentielle, ce qui implique que la détection se fait d'une longueur d'onde à l'autre, respective à chaque élément en mode radial, ce qui implique que la lumière émise est visualisée depuis le centre de la torche.

L'appareil utilisé est le spectrophotomètre d'émission atomique par torche à plasma Thermo scientific iCAP 6000 Series et les longueurs d'onde sélectionnées pour l'indium, l'aluminium et le cuivre sont les suivantes: 230,6 nm, 309,2 nm et 324,7 nm, respectivement. Des standards de concentrations situées entre 0 et 20 ppm en cuivre, indium et aluminium ont été préparés pour ainsi obtenir une courbe de calibration pour chacun des éléments. Ceux-ci ont été préparés dans une matrice composée d'une solution de 5 % volume/volume (v/v) de HNO_3 /eau nanopure. Entre 2 et 5 mg des échantillons de CIS et de CIAS ont été préalablement pesés puis dissous dans un mélange d'acides concentrés (eau régale), composé de HNO_3/HCl 3/1 (v/v).

2.2.2 Caractérisations physico-chimiques du volume

2.2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation pertinente à l'étude de la structure cristalline d'un composé. En effet, elle nous informe sur le degré de cristallinité, la taille des cristallites ainsi que sur les paramètres de maille du réseau

cristallin. Dans le cas présent, les analyses sont effectuées sur la poudre recuite de CuInS_2 ainsi que pour les différentes compositions de Cu(In,Al)S_2 . Le principe de la diffraction repose sur l'interaction de la matière avec un faisceau de rayons X qui résulte en l'émission de rayons de même longueur d'onde et de phase homologues et ce, dans toutes les directions, comme illustré à la Figure 2.8. En effet, la diffusion engendrée par la matière, soit un ensemble d'atomes, mène à la rencontre des ondes qui sont en phase et diffusées par chaque atome. Ces ondes diffractées dépendent des propriétés structurales atomiques de la matière. D'un autre côté, la diffusion engendrée par un électron ou un atome mène à des amplitudes d'ondes très faibles. La Figure 2.8 illustre le phénomène de la diffraction des rayons X. Les mesures d'intensité des signaux sont prises à un angle correspondant à 2θ , soit deux fois la mesure de l'angle du faisceau incident avec le plan réticulaire (h,k,l) . Les plans sont caractérisés par les indices de Miller (h,k,l) et chacun présente un pic de diffraction, respectant les lois de Bragg, sur le diffractogramme résultant.

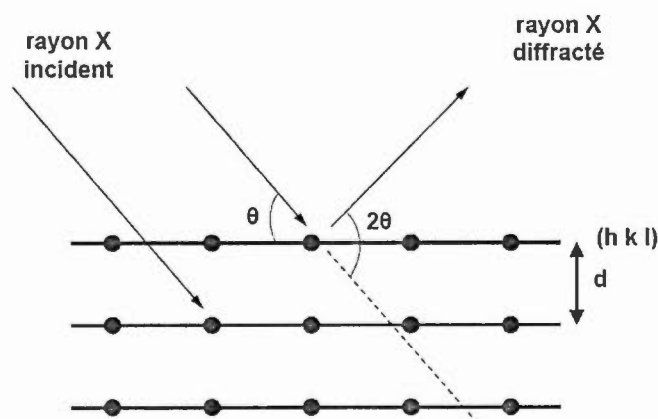


Figure 2.8 Principe de diffraction des rayons X ⁵.

Les lois de Bragg sont représentées aux équations 2.5 et 2.6, cette dernière équation étant valide pour les systèmes tétragonaux comme c'est le cas pour les matériaux chalcopyrites synthétisés dans ce travail:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (2.5)$$

$$\frac{1}{d^2_{(h,k,l)}} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.6)$$

où d correspond à la distance inter-réticulaire, soit la distance entre deux plans de la même famille (indices de Miller h,k,l), θ est l'angle de Bragg, soit la moitié de l'angle entre le faisceau incident et le plan réticulaire, n est l'ordre de diffraction, soit un nombre entier, et λ correspond à la longueur d'onde des rayons X incidents. Les paramètres de maille, représentés par $a=b$ et c dans l'équation 2.6, varie d'un matériau à l'autre et cette deuxième loi de Bragg varie selon la nature de la maille cristalline.

Il est possible de déterminer la taille des cristallites avec les données obtenues par les analyses DRX, à l'aide de l'équation de Debye-Scherrer:

$$Taille\ des\ cristallites = \frac{\kappa \lambda}{B \cos \theta} \quad (2.7)$$

où κ est une constante égale à 0,9, λ est la longueur d'onde des photons incidents (nm), B est la largeur à la mi-hauteur du pic principal de diffraction (rad) et θ est le demi-angle de diffraction (rad).

Comme précisé au chapitre I, le CIS a une structure tétragonale (ou quadratique) de nature chalcopyrite (CH). Dans une structure tétragonale, tous les angles sont de 90° ($\alpha=\beta=\gamma$), alors que les paramètres a et b sont égaux, mais différents de c , comme le montre la Figure 1.11. Les nanoparticules de CIAS, ainsi que celles de son dérivé CIS, doivent être de taille nanométrique, pour pouvoir générer une surface spécifique

importante afin d'améliorer l'activité électrochimique de la photo-anode. En plus du contrôle de la taille, il faut aussi obtenir une cristallinité importante du matériau. Effectivement, un solide cristallin comporte moins de défauts de structure, donc moins de joints de grains, ce qui améliore son efficacité de conversion et c'est donc pour cette raison qu'un recuit est fait après la synthèse. Une augmentation de température permet l'agitation des particules et donc des atomes dans la structure, ce qui permet l'agglomération des particules et donc la croissance de celles-ci.

Les mesures expérimentales de DRX ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Siemens D-5000 équipé d'une source de rayons X au Co-K α 1 ($\lambda=1,7890$ Å). Les analyses ont été faites sur un intervalle d'angles 2θ de 20 à 90° avec des sauts de 0.02° et une constante de temps de 2 secondes. Les diffractogrammes ont été analysés avec le programme EVA (version 13.0) de la compagnie Bruker.

2.2.2.2 Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission est une technique de caractérisation de surface permettant l'étude de sa morphologie et de la taille des particules. Le principe derrière la technique est associé à un faisceau d'électrons qui est transmis à travers un échantillon très mince. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour concentrer les électrons en un faisceau très étroit. Lors du contact entre les électrons et la matière, certains électrons sont dispersés et quittent le faisceau, considérant la densité du matériau, alors que d'autres seront responsables de la formation d'une image. Ces derniers touchent la base du microscope composée d'un écran fluorescent, résultant ainsi en une image ombrée du matériau. Cette image est caractérisée principalement

par des contrastes de couleurs de l'image, qui sont dus à l'absorption d'électrons par la matière, selon son épaisseur et sa composition.

L'appareil utilisé est un microscope électronique à transmission de la compagnie Jeol (modèle JEM-2100F) avec un canon à effet de champ. L'appareil est muni d'une sonde de 0,5 nm et opère à 200 kV. La procédure pour l'analyse MET consiste en la dispersion de la poudre de CIS ou de CIAS dans du méthanol, pour ensuite être transférée sur un grillage de nickel. Si les particules sont trop agglomérées, un cycle d'ultrasons est appliqué. Les images ont été faites sur fond clair (« bright field imaging »).

2.2.2.3 Spectroscopie par dispersion d'énergie (EDX)

L'analyse EDX permet l'identification des éléments présents dans un matériau ainsi que l'obtention des rapports atomiques et massiques des éléments chimiques. Cette technique est particulièrement intéressante dans ce cas, car elle permet la détection et la quantification de tous les éléments, y compris le soufre, qui n'est pas détectable par ICP-AES. L'analyse EDX consiste en l'étude de l'interaction entre la matière et un faisceau de rayons X. Ce dernier traverse l'échantillon en question et mène à l'ionisation des atomes qui s'excitent. Plus précisément, le faisceau excite un électron près du noyau puis ce dernier est éjecté, créant ainsi un vide à sa place. Un électron d'une couche de valence supérieure va alors prendre sa place et la différence d'énergie entre ces deux couches sera traduite par l'émission d'un rayon X caractéristique de l'élément. Il est donc possible de savoir quels éléments sont présents dans l'échantillon. Elle n'est cependant pas seulement de nature qualitative, mais aussi semi-quantitative. Il est donc possible d'estimer la stœchiométrie du matériau analysé. Dans ce cas, cette option est pertinente pour avoir une idée, qui doit cependant être confirmée

ultérieurement par des mesures électrochimiques, du type de conductivité des matériaux semi-conducteurs synthétisés.

L'appareil utilisé est le EDAX Genesis 2000 XMS System 60, muni d'un détecteur de rayons X Sapphire Si:Li. Cet appareil est couplé à un microscope électronique à balayage (ESEM, Quanta 200 FEG, FEI Company Hillsboro, OR).

2.2.3 Caractérisation optique

2.2.3.1 Spectroscopie UV-Visible (UV-Vis)

La spectroscopie UV-Vis est une méthode de caractérisation permettant la détermination de la valeur de la bande interdite (E_g) des matériaux synthétisés, effectuée sur un film de CIS ou de CIAS d'environ 3 μm d'épaisseur, tel que déterminé à l'aide d'un profilomètre (DektakXT, Bruker). Dans ce cas, les différents taux d'insertion d'aluminium dans la structure du CIS peuvent être étudiés pour ainsi en observer l'impact sur les propriétés optiques du semi-conducteur.

La bande interdite d'un matériau est définie par la différence en énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. La valeur de cette bande interdite informe sur le niveau de conductivité électrique du matériau, à savoir s'il s'agit d'un isolant, d'un semi-conducteur ou d'un métal. Dans cette perspective, la bande interdite est un paramètre important à considérer dans les applications photovoltaïques. En effet, il est nécessaire que les photons incidents aient une énergie supérieure ou égale à la valeur de la bande interdite du matériau photo-actif pour que le phénomène photovoltaïque puisse se produire. Il est possible de déterminer la valeur de E_g en traçant un graphique d'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour ensuite en calculer E_g avec la formule suivante:

$$(\alpha h\nu)^{2/n} = C(h\nu - E_g) \quad (2.8)$$

où α est le coefficient d'absorption (cm^{-1}), h est la constante de Planck ($4,15 \times 10^{-15}$ eV s), ν est la fréquence du rayonnement lumineux qui est égale à c/λ , où c est la vitesse de la lumière (3×10^8 m s $^{-1}$) et λ la longueur d'onde (m), n est une constante reliée au mode de transition optique du matériau, soit 1 ou 4 pour un mode de transition directe et indirecte, respectivement, et C est une constante qui dépend de n (eV cm $^{-2}$ ou eV $^{-1/2}$ cm $^{-1/2}$).

Selon si le graphique de $(\alpha h\nu)^2$ ou de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ donne une droite, il est possible de conclure que le mode de transition est direct ou indirect, respectivement. De plus, l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe permet de déterminer la valeur de la bande interdite du matériau, qui correspond donc à la valeur de $h\nu$ lorsque $(\alpha h\nu)^{2/n} = 0$. Il faut d'abord calculer la valeur du coefficient d'absorption pour chacune des longueurs d'onde à l'aide de l'équation 2.9:

$$\alpha = 2,303 \frac{Abs}{x} \quad (2.9)$$

où Abs est l'absorbance et x indique l'épaisseur du film analysé (en cm). Le spectrophotomètre utilisé pour les mesures d'UV-Vis est le Cary Varian 1E UV-Vis Spectrophotometer combiné au programme Cary WinUV pour le traitement des données. Un intervalle de longueurs d'onde de 200 à 900 nm a été utilisé pour l'enregistrement des spectres. Les films ont été déposés sur des substrats de verre de microscope (Ulti Dent Scientific, 25 mm x 75 mm, 1 mm-1.2 mm d'épais) préalablement nettoyés. De ce fait la référence constitue un substrat de verre. Les films sont formés par la déposition d'un mélange constitué de poudre de CIS ou de CIAS avec du NMP en ratio 1:2. Une agitation magnétique d'environ deux jours est nécessaire pour la formation d'une solution ayant l'apparence d'une encre. Deux

gouttes sont ensuite déposées sur la plaque de verre puis étalées avec une pipette Pasteur jusqu'à la formation d'un film homogène après évaporation du solvant à 40 °C.

2.2.4 Préparation des électrodes

Avant de présenter les méthodes de caractérisations électrochimiques, il est bien important d'illustrer le système électrochimique à l'étude. Ce dernier consiste en une cellule électrochimique conique à trois entrées, soit une pour l'électrode travail (E.T.), une autre pour l'électrode de référence (E.R.) et une dernière pour la contre-électrode (C.E.) (Figure 2.9), dont les extrémités baignent dans la solution électrolytique. L'électrode de référence consiste en une électrode $\text{Ag}/\text{Ag}^+(\text{NO}_3^-)$ en milieu non aqueux, provenant de la compagnie Basi Inc. La détermination du potentiel de cette électrode par rapport à l'électrode normale d'hydrogène (E.N.H.) sera présentée à la section 2.2.7. Cette électrode est composée d'une tige d'argent mobile dont l'extrémité supérieure consiste en du teflon, reliée à une tige plaquée en or qui sert de contact électrique entre l'électrode et la pince du potentiostat. Cette tige d'argent est protégée par une enveloppe en verre dont l'extrémité inférieure est à base de CoralPor, soit un verre poreux. Une solution de AgNO_3 10 mM (Basi Inc) dans de l'acétonitrile anhydre est préparée et introduite dans le corps en verre de l'électrode.

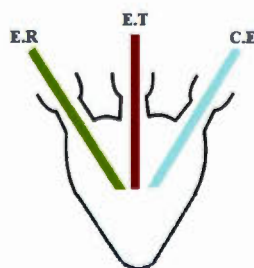


Figure 2.9 Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes, soit l'électrode de référence (ER), l'électrode de travail (ET) et la contre-électrode (CE).

En ce qui concerne la contre-électrode, il s'agit d'une grille de platine d'une surface approximative de 6 cm^2 . Elle provient de la compagnie Sigma Aldrich. La préparation de cette électrode est très simple, en fait il suffit seulement de la brûler à la flamme avant chaque analyse.

Finalement, l'électrode de travail consiste en un film de CIS ou de CIAS. Après l'obtention des poudres cristallines de CIS ou de CIAS, la préparation des films est l'étape préliminaire à toute analyse électrochimique et optique. Deux techniques de préparation de films pour l'électrode de travail ont été développées dans le cadre de ce travail, soit par dépôt direct et par jet aérosol. Dans les deux cas, les films sont formés sur des substrats d'ITO (Indium tin oxide, Sigma Aldrich, 100 nm thin layer; 15 ohms/square; transmittance > 80 %) préalablement lavés adéquatement. Ces substrats sont transparents et conducteurs, deux propriétés importantes pour des applications électroniques.

2.2.4.1 Dépôt direct

Cette première méthode de préparation de films est utilisée dans le laboratoire depuis quelques années maintenant. Elle consiste en un dépôt d'une suspension de nanoparticules du semi-conducteur dans une solution de polyfluorure de vinyldène (PVdF) / N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) directement sur le verre conducteur, avec une pipette Pasteur ou automatique. Premièrement, il est bien important de s'assurer que les substrats sur lesquels les films seront déposés sont bien propres et secs. De ce fait, il y a une procédure à suivre pour le lavage des verres conducteurs ITO. Tout d'abord, il faut couper la plaque ($10 \times 10 \text{ cm}$) en de plus petits substrats selon les dimensions désirées. Dans le cas présent, des dimensions de $0,9 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ sont requises, cependant une partie seulement du verre est couverte par la suspension, soit une surface équivalent à environ $0,45 \text{ cm}^2$. Les dimensions sont basées sur la grandeur des ouvertures de la

cellule électrochimique utilisée, dans lesquelles les électrodes de référence (E.R.), de travail (E.T.) et la contre-électrode (C.E.) sont installées en baignant dans la solution électrolytique, comme présenté à la Figure 2.9. Les verres coupés sont ensuite lavés au savon sans phosphate, à l'acétone et au dichlorométhane suivi d'un cycle d'ultrasons de 30 minutes pour chaque solvant puis finalement séchés dans une étuve à 60 °C.

La déposition sur le verre est une étape critique, puisqu'il faut éviter la formation de films trop épais et de ce fait, le moins rugueux possible. Avant de former les films, il est d'abord question de préparer la solution qui permettra l'adhérence des nanoparticules au substrat conducteur (ITO), soit celle de PVdF/NMP. Les structures chimiques du PVdF et du NMP sont présentées à la Figure 2.10. Le polyfluorure de vinylidène (PVdF) joue le rôle de liant entre les particules semi-conductrices et permet l'adhésion du film au substrat conducteur. Ce fluoropolymère est particulièrement attrayant dans le domaine des applications solaires, car il n'interfère pas au niveau de l'absorbance du semi-conducteur et plus spécialement, il n'absorbe pas les rayons UV considérant l'absence de liaisons conjuguées dans sa structure. Malgré le fait qu'il soit inactif électrochimiquement dans le domaine des potentiels analysés, il a cependant un caractère isolant, augmentant ainsi la résistivité électrique du film. C'est pourquoi un très faible pourcentage de PVdF est utilisé, plus précisément 0,5%.

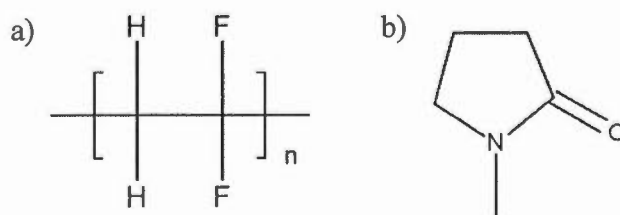


Figure 2.10 Représentations de la structure chimique a) du polyfluorure de vinylidène, et b) du N-méthyl-2-pyrrolidone.

Nombreux sont les tests qui ont été effectués antérieurement dans le laboratoire pour la détermination d'un rapport convenable PVdF/NMP et il a été noté que plus que 2% de PVdF dans le NMP nuisait à la conductivité du film en augmentant sa résistivité.

25 mg de poudre de CIS ou de CIAS ont été mélangés à 100 μ l de la solution PVdF/NMP. Le mélange CIS/PVdF/NMP ou CIAS/PVdF/NMP résulte en une suspension homogène après 3 cycles de 30 minutes de bain ultrasons et de 15 minutes de mélange à une rotation de 800 rpm et une révolution de 1000 rpm (Conditioning mixer AR-100, Thinky Corporation). La formation des films commence par le prélèvement d'environ 40 μ l de la suspension puis par la déposition de ce volume sur le verre ITO pour en couvrir la moitié seulement, considérant que l'autre moitié de la plaque sera utilisée par la pince du contact électrique. Les films produits sont ensuite mis à l'étuve à 60 °C pendant quelques heures jusqu'à l'obtention de films secs. La Figure 2.11 présente un exemple de film de CIS produit par dépôt direct et couvrant la totalité du verre ITO. L'épaisseur moyenne de ces films a été estimée à 15 μ m par des analyses par profilométrie (DektakXT, Bruker). La profilométrie consiste en une analyse de la surface d'un échantillon pour ainsi en tirer des informations sur sa rugosité et son épaisseur.



Figure 2.11 Film de CuInS_2 obtenu par dépôt direct sur un substrat ITO.

2.2.4.2 Impression par jet aérosol

L'impression par jet aérosol est une technique de déposition nouvellement exploitée dans notre laboratoire. L'appareil en question (Aerosol Jet System, Optomec) se trouve dans les laboratoires du Professeur Ricardo Izquierdo du département d'informatique de l'UQAM, qui est spécialisé dans le domaine du génie microélectronique. Une encre composée de CIS ou de CIAS dans le NMP (125 mg / 2 ml) est préparée et maintenue sous agitation magnétique durant trois jours, jusqu'à ce qu'elle soit homogène et ne montre pas de signe de précipitation.

L'encre est insérée dans l'appareil d'impression par jet aérosol, puis la première étape consiste en la vaporisation (ou atomisation) de l'encre à l'aide d'un bain ultrasons jusqu'à l'obtention de gouttelettes très fines. Ce brouillard d'encre est entraîné par un gaz, dans ce cas l'azote, vers la tête d'impression. À cet endroit, le faisceau d'encre est focalisé à l'aide de particules de gaz qui sont dirigées dans la direction voulue. Cet étroit faisceau traverse une distance de l'ordre de 3 à 5 mm entre la tête d'impression et le substrat.

Dans le cas du CIS et du CIAS, beaucoup d'essais ont été effectués afin d'optimiser les paramètres de déposition. En effet, il a été noté que l'encre doit préalablement être placée dans un bain ultrasons pendant au moins une heure pour permettre une meilleure homogénéité. L'encre a aussi été assujettie à quelques changements au niveau de sa concentration, considérant que sa viscosité est un facteur important à considérer pour l'impression. Aussi, le substrat d'ITO a dû être légèrement chauffé avant l'impression pour ainsi prévenir la formation d'agglomérats d'encre. Le traitement des substrats au plasma, qui a pour but d'en diminuer l'énergie de surface et donc augmenter l'uniformité des films, a également été considéré et expérimenté. Cependant, après avoir testé ces films par des analyses électrochimiques, un changement important dans le comportement du matériau semi-conducteur a été noté. En effet, les réponses

électrochimiques obtenues était de caractère métallique, compromettant ainsi les propriétés semi-conductrices nécessaires dans les applications photovoltaïques convoitées. Conséquemment, cette manipulation a été éliminée.

De ce fait, les paramètres fixés pour la déposition des encres de CIS et de CIAS sont les suivants:

Flux d'azote pour la focalisation du faisceau (sheat):	20 cc min ⁻¹
Flux d'azote pour le transport de matériel (atomizer):	30 cc min ⁻¹
Température du substrat:	70 °C
Température du flux aérosol:	25 °C
Voltage de l'atomiseur ultrasons:	48 V

La Figure 2.12 présente un film obtenu par impression par jet aérosol sur un verre ITO. Les films obtenus ont une épaisseur moyenne de 1 μm , aussi vérifiée par profilométrie, et sont composés de 8 couches d'encre de CIS ou de CIAS.



Figure 2.12 Film de CuInS_2 obtenu par impression par jet aérosol sur un substrat ITO.

2.2.5 Préparation de la solution électrolytique

Avant de présenter les composantes de la solution électrolytique en détail, il est d'abord important d'illustrer le système électrochimique expérimental à l'étude, présenté à la Figure 2.13. La solution électrolytique utilisée pour les analyses électrochimiques est composée des éléments suivants:

- Espèce réduite du couple redox: ion 5-mercapto-1-méthyltétrazolate (T^- , 100 mM)
- Espèce oxydée du couple redox: disulfure di-5-(1-méthyltétrazole) (T_2 , 20 mM)
- Sel support: tetrabutylammonium perchlorate (TBAP, 300 mM)
- Solvant: acétonitrile anhydre

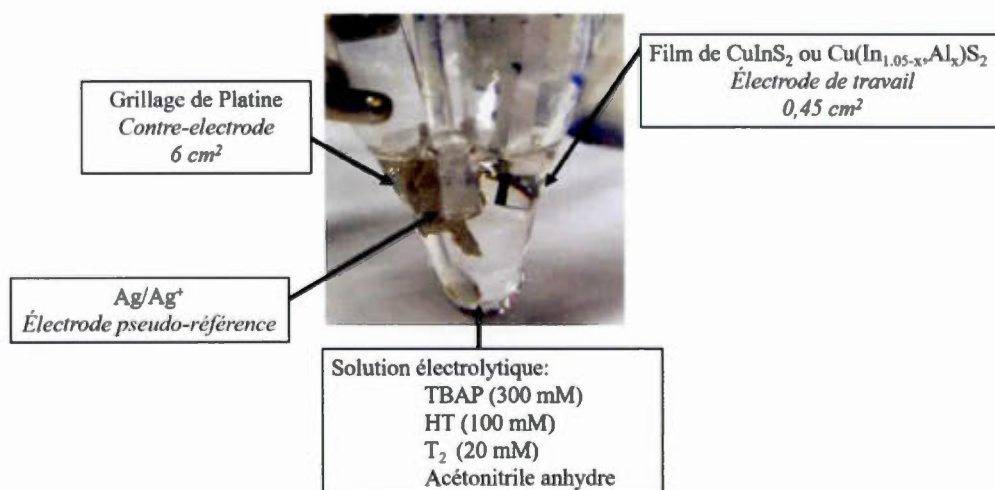


Figure 2.13 Représentation de la cellule électrochimique expérimentale utilisée pour les analyses électrochimiques.

L'acétonitrile anhydre est employé dans ce cas considérant la sensibilité à l'humidité des matériaux semi-conducteurs utilisés (CIS et CIAS). L'oxydation de la surface de l'électrode pourrait engendrer une couche de passivation, rendant plus difficile le contact entre les espèces redox et les nanoparticules de CIS ou de CIAS, altérant ainsi les réponses électrochimiques du semi-conducteur. Aussi, pour améliorer la conductivité du milieu organique, un électrolyte support (TBAP) est utilisé.

Le couple redox T^-/T_2 est utilisé pour la caractérisation des propriétés semi-conductrices du CIS et des différentes compositions de CIAS. Les molécules réduite et oxydée sont présentées à la Figure 2.14. L'anion thiolate T^- (forme réduite du couple redox) est obtenu par dissociation de la molécule HT, soit le 5-mercapto-1-méthyltétrazole, procurée de la compagnie Sigma Aldrich. La forme oxydée T_2 , quant à elle, a été synthétisée au laboratoire et la procédure expérimentale est présentée à la section suivante. Le ratio 100 mM / 20 mM utilisé pour le couple T^-/T_2 est basé sur des études antérieures au laboratoire. Il est possible de remarquer que les espèces réduites sont présentes en concentration plus importante, soit 5 fois plus, que les espèces oxydées. En effet, la dissociation de HT en solution pour générer les espèces réduites T^- n'est pas une réaction fortement encouragée dans ce milieu et est donc plus difficile, ce qui explique la nécessité d'introduire plus de HT dans le système.

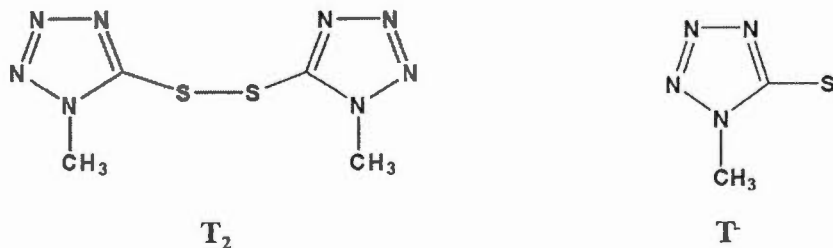
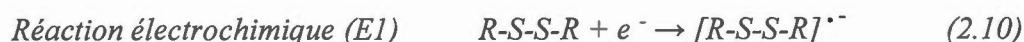


Figure 2.14 Structure du couple redox 5-mercapto-1-méthyltétrazolate / disulfure di-5-(1-méthyltétrazole) (T^-/T_2).

Le mécanisme d'oxydoréduction du couple thiolate/disulfure sur une électrode de carbone a été étudié par Shouji et Buttry ⁷⁵. Il a été noté que les thiols n'ont pas d'affinité avec le carbone, donc ne vont pas s'adsorber à sa surface, mais ont une affinité pour les surfaces métalliques, comme par exemple le platine ⁷⁶. Une couche de thiols chimisorbée à la surface de l'électrode est alors formée, ce qui ralentit le processus de transfert des électrons à l'électrode, considérant qu'ils doivent passer à travers la couche de thiols. Ceci a un impact direct sur la réponse électrochimique de l'électrode, rendant ainsi la réaction redox associée à ce couple moins réversible.

Le processus d'oxydoréduction des couples redox thiolate/disulfure étudiés par Shouji et Buttry ⁷⁵ implique non seulement des réactions électrochimiques, mais aussi des réactions de dissociation et de dimérisation associées aux processus de réduction et d'oxydation.

Processus de réduction ⁷⁵



Processus d'oxydation ⁷⁵



Lors du processus de réduction, la première étape consiste en la réduction électrochimique (un seul électron) du composé disulfure $R-S-S-R$ en radical anion $[R-S-S-R]^{\bullet -}$, comme présenté à l'équation 2.10. Ce disulfure est par la suite dissocié à l'équation 2.11 en un radical et un ion thiolate, soit $R-S^{\bullet}$ et $R-S^-$, respectivement. La réaction électrochimique est ensuite poursuivie avec la réduction du radical en ion thiolate (équation 2.12). Le processus peut être qualifié de processus ECE, soit le mécanisme électrochimique-chimique-électrochimique. En même temps que se produit cette dernière réaction, soit E2, une réaction chimique de dimérisation des radicaux $R-S^{\bullet}$ peut se produire (C2), via l'équation 2.13. Lors des analyses par voltampérométrie cyclique du couple T/T₂, une seule vague de réduction sera associée à ce processus, malgré le fait que deux électrons sont échangés. En effet, il faut une vitesse de balayage très faible pour permettre l'observation de ces deux pics.

Le processus d'oxydation se produit généralement à la suite de la réduction, considérant que le cycle de balayage imposé dans ce travail se fait des potentiels positifs vers les potentiels négatifs, puis retourne ensuite vers les potentiels positifs. Le mécanisme d'oxydation des thioates en disulfure débute avec l'oxydation de l'ion thiolate pour devenir un radical (E3), caractérisé par l'équation 2.14. Ensuite, une dimérisation chimique des radicaux se produit pour finalement former le composé disulfure (C2, équation 2.15).

2.2.5.1 Synthèse de T₂

La synthèse de l'espèce oxydée di-5-(1-méthyltétrazole) (T₂) du couple redox commence par la déprotonation de 0,1 mole du thiol 5-mercapto-1-méthyltétrazole (HT) dans une solution contenant 10 ml de NaOH 10 N et de 150 ml d'eau nanopure (réaction acide-base). Ce mélange est maintenu sous agitation magnétique à 50°C

pendant 30 minutes. Cette étape mène à la formation du sel NaT, présenté à l'équation 2.16 :



Cette étape est suivie par la formation de T₂ via l'agent oxydant I₂ (équation 2.17). En effet, un excès molaire de 25% d'I₂ par rapport au sel NaT est ajouté lentement au mélange réactionnel, toujours sous agitation magnétique à 50°C pendant 30 minutes jusqu'à oxydation totale.



Lorsque l'agent oxydant a totalement réagi, le mélange est placé dans un bain de glace, jusqu'à ce que la précipitation des cristaux blancs de T₂ soit complète. Ces cristaux sont finalement filtrés et lavés avec de l'eau nanopure et de l'éthanol (100 %), puis séchés sous vide dans une étuve à 70°C pendant 24 heures ⁵.

2.2.6 Caractérisations électrochimiques

2.2.6.1 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique de caractérisation électrochimique permettant l'étude des réactions se produisant à l'interface de la solution électrolytique et de l'électrode. Elle permet, entre autres, de déterminer le potentiel d'oxydoréduction à l'équilibre du couple redox utilisé, soit T[•]/T₂. En déterminant les positions des vagues d'oxydation et de réduction, il est ainsi possible d'étudier et de comparer les réponses électrochimiques des électrodes de CIS et des différentes compositions de CIAS.

Cette technique consiste en l'application d'une variation de potentiel électrique en fonction du temps sur un système pour ainsi en étudier le courant électrique généré. Plus précisément, un balayage en potentiel est réalisé dans un intervalle donné, d'un

potentiel initial vers un potentiel final, pour ensuite revenir au potentiel initial. Dans un système à trois électrodes, comme celui présenté à la Figure 2.13, le potentiel mesuré est appliqué entre l'électrode de référence (Ag/Ag^+) et l'électrode de travail, composée du matériau semi-conducteur (CIS ou CIAS). La réponse obtenue, soit le courant, est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode, soit le grillage de platine. Considérant que la vitesse de balayage en potentiel est connue et que le courant est mesuré en fonction du temps, il est ainsi possible d'en obtenir un graphique du courant mesuré (i) en fonction du potentiel (V) appliqué, diagramme appelé voltampérogramme présenté à la Figure 2.15. La Figure 2.15 présente le voltampérogramme d'un système contenant un couple redox. Le balayage en potentiel mène à des réactions d'oxydoréduction illustrées sur le graphique par des vagues d'oxydation et de réduction.

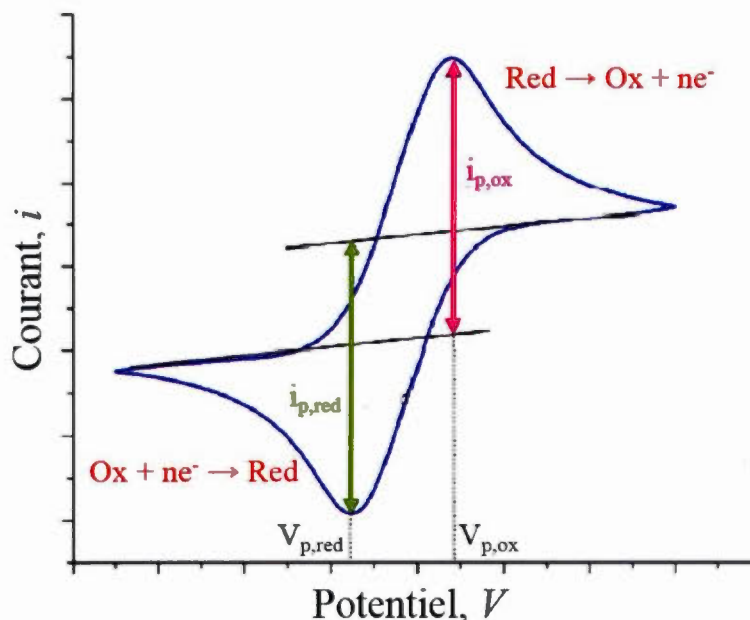


Figure 2.15 Voltampérogramme cyclique d'un système comprenant une solution électrolytique avec un couple redox.

Un voltampérogramme comporte deux types de courant, soit le courant faradique et le courant capacitif. Le premier est associé au transfert de charges à l'interface électrode/solution électrolytique. Dans ce cas, les charges sont des électrons et proviennent des réactions d'oxydoréduction, résultant ainsi en un courant plus élevé. Ce courant dépend de deux facteurs principalement, soit la cinétique du transfert des électrons et la vitesse de diffusion des espèces électrochimiquement actives vers l'électrode. En effet, ces espèces se retrouvent principalement dans la couche diffuse de Gouy-Chapman puis se dirigent vers l'électrode, plus précisément vers la double couche de Helmholtz, où les réactions électrochimiques se produisent. Pour ce qui est du courant capacitif, il est de plus faible intensité que le courant faradique et est caractérisé par une absence de réactions électrochimiques. Ce courant dépend fortement du facteur de rugosité de la surface de l'électrode de travail.

Durant les analyses, le balayage en potentiel va vers des potentiels plus positifs puis retourne vers les potentiels plus négatifs pour compléter le cycle. Lorsque le potentiel devient de plus en plus positif, les espèces réduites commencent peu à peu à s'oxyder et ceci se traduit par une augmentation du courant anodique jusqu'à l'obtention d'un pic d'oxydation, soit une valeur maximale de courant ($i_{p,ox}$) observé à un certain potentiel ($V_{p,ox}$). Puis, lorsque cette valeur de potentiel est dépassée, donc à un potentiel plus positif que $V_{p,ox}$, la concentration en espèces réduites diminue significativement à proximité de l'électrode, ce qui se traduit par une baisse de courant. Cette baisse se produit jusqu'à ce que la borne positive de l'intervalle de potentiels soit atteinte. Le courant correspond alors au courant capacitif de l'électrode. Puis, le retour vers les potentiels négatifs est caractérisé par la réduction des espèces oxydées. Celles-ci correspondent aux espèces nouvellement oxydées, ainsi qu'aux espèces oxydées initialement présentes dans la solution. La réduction se produit à un potentiel ($V_{p,red}$) plus négatif que l'oxydation et un courant maximal cathodique lui est associé ($i_{p,red}$).

Avec les valeurs de $V_{p,ox}$ et de $V_{p,red}$, il est possible de déterminer le potentiel d'équilibre apparent du couple redox (V_{redox}) à l'aide de l'équation 2.18:

$$V_{redox} = \frac{V_{p,ox} + V_{p,red}}{2} \quad (2.18)$$

Les analyses voltampérométriques ont été effectuées sur le système électrochimique à trois électrodes présenté à la Figure 2.13. L'appareil utilisé pour les mesures consiste en un potentiostat multivoies (Solartron Instruments, modèle 1470) connecté à un ordinateur servant à la visualisation et au traitement des données. Le programme utilisé pour les analyses est CorrWare de la compagnie Scribner (version 2.80), alors que celui pour le traitement des données est CorrView (version 2.70) de la même compagnie.

2.2.6.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance est une technique de caractérisation appliquée pour l'analyse d'un système électrochimique en lui associant un circuit électrique équivalent où on retrouve les principales composantes du système, soit les résistances et les capacités. Cette technique permet l'analyse des processus faradiques et non faradiques. Les processus faradiques comprennent le transfert de charge lors des réactions redox et la résistance du film de passivation pouvant être formé suite au contact entre la solution électrolytique et l'électrode de travail. Pour ce qui est des processus non faradiques, ils impliquent par exemple la résistance du milieu électrolytique séparant les électrodes, l'adsorption d'espèces à leur surface, la capacité de la double couche ainsi que le transport de masse, notamment par diffusion.

Un grand nombre de données peuvent être tirées par l'imposition d'une perturbation électrique sur un système et ce, en observant les changements dans les propriétés de ce

même système. C'est sur cette base qu'est fondée la spectroscopie d'impédance, qui implique la commande d'un potentiel constant sur un système à l'état stationnaire, tout en imposant une tension sinusoïdale $e(t)$ de fréquence f (ou de fréquence angulaire ω). Cette tension s'exprime par la formule suivante:

$$e(t) = E \sin(\omega t) \quad (2.19)$$

où E est l'amplitude de tension (Volt), ω est la fréquence angulaire (rad) qui équivaut à $2\pi f$, f est la fréquence du signal superposé (Hz) et t est le temps (s).

Le système répond par un signal de courant sinusoïdal $i(t)$, caractérisé par un angle de phase φ , dont la formule est représentée par l'équation 2.20:

$$i(t) = I \sin(\omega t + \varphi) \quad (2.20)$$

où I est l'amplitude du courant (Ampère) et φ est l'angle de phase (rad).

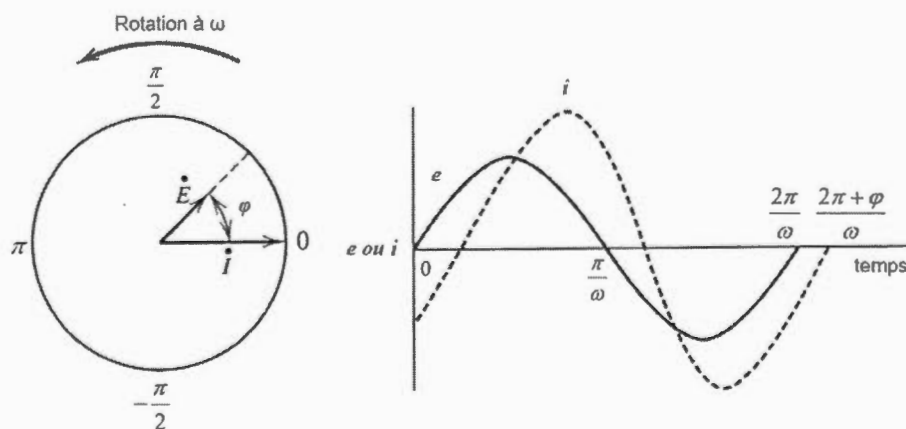


Figure 2.16 Représentation de la réponse du courant (i) avec un angle de phase φ après l'application d'une tension (e) à une fréquence angulaire ω sur un circuit alternatif ⁷⁷.

De ce fait, la tension (E) et le courant (I) ont la même vitesse angulaire ω , mais ne sont pas en phase (déphasage d'un angle ϕ), comme il est possible de voir sur la Figure 2.16. La figure de gauche est une représentation de la tension (E) et du courant (I) sous forme de vecteurs, séparés d'un angle ϕ . Sur la figure de droite, ce déphasage se fait facilement remarquer sur les signaux sinusoïdaux de la tension et du courant par rapport au temps. Il est maintenant possible de comprendre que l'impédance est un concept plus complexe qu'une résistance, puisque cette dernière ne dépend pas de la fréquence. Une résistance simple suit la loi d'Ohm ($R = E/I$) en tout temps et ses signaux respectifs sont toujours en phase. L'impédance, quant à elle, est dépendante de la fréquence, et ce par l'amplitude et la phase. C'est pour cette raison que lors de l'analyse, un balayage en fréquence est exécuté et en conséquence, les comportements du système à basses et à hautes fréquences sont très différents. Avec ces mesures, un diagramme de Nyquist peut ainsi être tracé et qui est caractéristique du système électrochimique à l'étude. Un diagramme de Nyquist comprend deux axes, où l'axe des y présente la partie imaginaire de l'impédance ($-Z''$), qui représente la composante capacitive du circuit, alors que l'axe des x , soit la partie réelle (Z'), définit la composante résistive. Avant de présenter un exemple de diagramme de Nyquist, il faut utiliser un circuit électrique qui représente le système électrochimique à l'étude, et plus précisément l'interface ciblée. Plusieurs modèles de circuits sont possibles, dépendamment des composantes présentes dans le système. Le circuit représentant l'interface entre la solution électrolytique et le matériau semi-conducteur et ce, dans l'obscurité, de notre système est caractérisé par trois capacités principales.

On retrouve la capacité de la couche de Helmholtz (C_H), la capacité de la couche diffuse de Gouy-Chapman de l'électrolyte (C_{G-C}) ainsi que capacité de la couche de Brattain-Garett (C_{sc}). Ces trois capacités en série constituent la capacité totale de la jonction, comme le démontre l'équation 2.21 :

$$\frac{1}{C_{totale}} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{G-C}} \quad (2.21)$$

Cependant, seule la C_{sc} est d'intérêt dans ce cas et c'est dans cette perspective que les deux autres sont négligées. En effet, la capacité liée à la couche diffuse de Gouy-Chapman peut être omise considérant la concentration relativement élevée de l'électrolyte utilisé dans ce travail, menant ainsi à une faible épaisseur de couche diffuse et donc à une valeur de C_{G-C} importante. Pour ce qui est de C_H , son épaisseur est généralement très mince, donc sa capacité sera grande par rapport à C_{sc} , impliquant de ce fait que cette composante peut être éliminée.

Le circuit électrique équivalent utilisé omet la représentation de la résistance et de la capacité associées aux états de surface (R_{es} et C_{es}) qui sont en parallèle avec la capacité du semi-conducteur (C_{sc}). Ceux-ci correspondent aux imperfections en surface de l'électrode et peuvent avoir des effets négatifs sur le fonctionnement de celle-ci. Par exemple, ils peuvent nuire au transfert d'électrons entre les particules semi-conductrices vers le substrat conducteur (ITO) ⁵. Pour remédier aux effets des états de surface, les mesures d'impédance sont prises à des fréquences élevées. De ce fait, les états de surface n'ont pas le temps de revenir à leur état initial (relaxation) entre chaque cycle.

Le circuit électrique équivalent est constitué, entre autres, d'une résistance totale (R_{totale}), qui comprend la résistance de la solution électrolytique ($R_{électrolyte}$) et la résistance du semi-conducteur (R_{sc}). R_{totale} est en parallèle avec la capacité géométrique (C_g), qui dépend de la nature de l'électrolyte. Puis, R_{totale} et C_g sont en série avec la capacité du semi-conducteur (C_{sc}), caractérisée par la couche de Brattain-Garett.

Pour calculer la capacité de la couche diffuse du semi-conducteur, il faut d'abord tracer le diagramme de Nyquist pour chaque potentiel analysé. La Figure 2.17 est un exemple

de diagramme de Nyquist caractéristique du système électrochimique étudié dans ce travail et qui inclut une résistance de transfert de charge associée à une cinétique de réaction non négligeable. Chaque point du diagramme de la Figure 2.17, tracé en trait continu, correspond à une fréquence. Les hautes fréquences (ω), soit la partie de gauche du diagramme, sont caractérisées par la réponse du système électrochimique. Le demi-cercle représente la résistance de transfert de charge (R_{TC}) en parallèle avec la capacité de la double couche électrique représentée par C_H . Il est possible d'évaluer la résistance de la solution électrolytique (R_s) ainsi que la résistance au transfert de charge (R_{TC}). Ce sont les processus faradiques qui dictent le comportement du système à cet endroit du diagramme. Pour ce qui est des plus petites fréquences, soit la portion linéaire du graphique, elles caractérisent la capacité du semi-conducteur (C_{sc}).

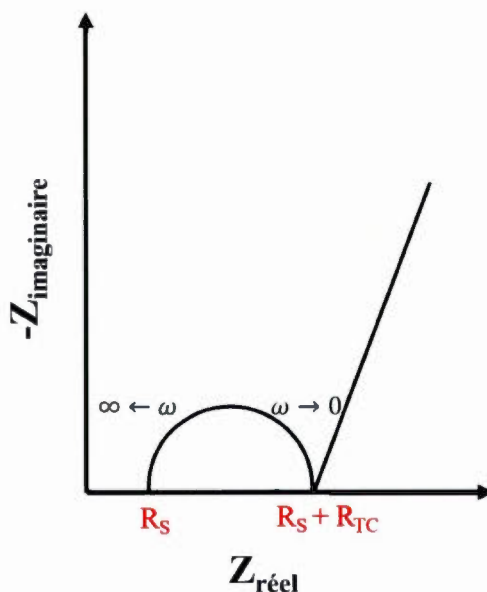


Figure 2.17 Représentation d'un diagramme de Nyquist du système électrochimique étudié.

Dans le cas où la droite est perpendiculaire (90°) à l'axe des $Z_{\text{réel}}$, ceci implique que le semi-conducteur est considéré comme lisse et qu'il s'agit d'une capacité pure. Cependant, ceci dépeint une situation idéale et en pratique, cette droite est inclinée et dépend du potentiel appliqué.

Dans le domaine des piles photovoltaïques, il est important d'évaluer les propriétés électrochimiques et électriques des composantes de la pile avant d'assembler l'unité. Dans cette perspective, la spectroscopie d'impédance électrochimique fournit des informations pertinentes quant au comportement de l'électrode ainsi que les propriétés de cette dernière. Les mesures effectuées permettent de déterminer le type de conductivité (type n ou p) et la valeur du potentiel de bande plate (V_{BP}), du niveau de Fermi (E_F) ainsi que la densité des porteurs de charge majoritaires (n_d).

Le diagramme de Nyquist contribue essentiellement à la détermination de ces paramètres. Comme précisé plus tôt, il représente l'impédance imaginaire (composante capacitive) en fonction de l'impédance réelle (composante résistive). La forme du diagramme de Nyquist obtenue donne une idée générale des mécanismes se produisant ainsi que des phénomènes qui gouvernent. Par ailleurs, un second digramme vient compléter le traitement des données, soit le diagramme de Bode représenté à la Figure 2.18. Ce dernier représente l'amplitude de l'impédance ou l'angle de phase en fonction de la fréquence imposée.

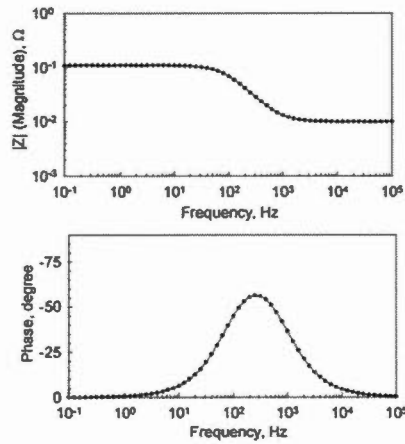


Figure 2.18 Représentations possibles d'un diagramme de Bode ⁷⁸ (figure modifiée de la référence 78).

Avec les valeurs de Z_{im} obtenues en fonction de la fréquence à chaque potentiel appliqué à l'électrode semi-conductrice, dans le bas de la portion linéaire du diagramme de Nyquist (Figure 2.17), il est possible de calculer la capacité de la couche diffuse du semi-conducteur en fonction du potentiel avec l'équation 2.22:

$$C_{sc} = \frac{1}{2\pi f |Z_{im}|} \quad (2.22)$$

À partir des valeurs de capacités, plusieurs paramètres importants peuvent être déterminés avec l'équation de Mott-Schottky:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \left(\frac{2}{e\epsilon_r\epsilon_0 n_d A^2} \right) \left(V - V_{BP} - \frac{kT}{e} \right) \quad (2.23)$$

où C_{sc} est la capacité du semi-conducteur (F), e est la charge de l'électron ($1,60 \times 10^{-19}$ C), ϵ_0 est la permittivité du vide ($8,84 \times 10^{-14}$ F cm⁻¹), ϵ_r est la constante diélectrique du semi-conducteur, n_d est la densité des porteurs de charge majoritaires (cm⁻³), A est la surface électrochimiquement active de l'électrode analysée (cm²), k est la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J K⁻¹), T est la température absolue (K), V est le potentiel appliqué (par rapport à l'électrode de référence) et V_{BP} est le potentiel de bande plate (toujours par rapport à l'électrode de référence).

Pour obtenir V_{BP} et n_d , il faut porter en graphique $1/C_{sc}^2$ en fonction du potentiel; la capacité est calculée à partir de l'équation 2.22. La courbe résultante constitue le graphique de Mott-Schottky, présenté à la Figure 2.19. Le sens de la courbe nous informe sur le type de conductivité du matériau semi-conducteur. La courbe de la Figure 2.19 est caractéristique d'un semi-conducteur de type n , considérant que la capacité augmente (couche diffuse moins large) lorsque le potentiel devient plus négatif.

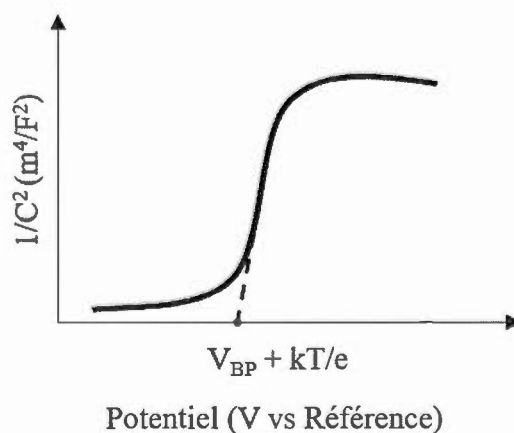


Figure 2.19 Graphique de Mott-Schottky caractéristique d'un semi-conducteur de type n .

Il est possible de tracer une courbe pour chaque fréquence analysée, mais il est recommandé de choisir les fréquences les plus élevées de la partie linéaire du diagramme de Nyquist, là où les états de surface n'ont pas d'influence sur le comportement de la cellule. En extrapolant la portion linéaire de la courbe de Mott-Schottky, nous obtenons la valeur du potentiel lorsque $1/C_{sc}^2 = 0$, correspondant à $V_{BP} + kT/e$. Il est maintenant possible de déterminer le potentiel de bande plate du semi-conducteur en retranchant kT/e de cette valeur et ensuite son niveau de Fermi avec l'équation 2.24. V_{BP} est obtenue par rapport à l'échelle électrochimique (V vs. ENH), mais cette valeur doit être convertie dans l'échelle de l'état solide (eV) pour pouvoir ajuster les niveaux d'énergie de la jonction semi-conducteur/électrolyte sur un même diagramme.

$$E_{F,sc} (eV) = -V_{BP} (V \text{ vs. ENH}) - 4,5 \text{ eV} \quad (2.24)$$

Pour déterminer la densité de porteurs de charge majoritaires (n_d) du matériau semi-conducteur, il faut d'abord calculer sa surface électrochimiquement active à partir de la valeur du facteur de rugosité caractérisant la surface de l'électrode de travail (CIS ou CIAS). Ce facteur représente le ratio entre la capacité de la double couche d'Helmholtz et la capacité théorique d'une semi-conducteur lisse (idéal):

$$\text{Facteur de rugosité} = \frac{C_H}{C_{H,semi-conducteur idéal}} \quad (2.25)$$

La valeur de la capacité théorique idéale d'un semi-conducteur lisse est estimée à $40 \mu F \text{ cm}^{-2}$ ⁶, alors que la valeur de la capacité expérimentale est déterminée avec l'équation 2.22 en remplaçant C_{sc} par C_H et $|Z_{im}|$ par $|Z|$, la grandeur du vecteur impédance. Pour le calcul de cette dernière, f doit avoir une valeur de 0,16 Hz pour

qu'ainsi l'entité $1/2\pi f$ soit égale à 1. En effet, dans le cas d'une capacité pure, la capacité du semi-conducteur ne doit pas dépendre de la fréquence de perturbation du système. Il faut maintenant fixer le potentiel pour la détermination de la valeur de $|Z|$. Ce potentiel doit se trouver dans la zone capacitive du voltampérogramme, où il n'y a pas de réaction redox. Ainsi, en sélectionnant le potentiel adéquat, le diagramme de Bode correspondant (Figure 2.18) permet de trouver la valeur de $|Z|$ à la fréquence de 0,16 Hz pour ainsi obtenir la capacité expérimentale. Subséquemment, ceci permet d'obtenir la valeur du facteur de rugosité avec l'équation 2.25. Avec le facteur de rugosité, il est maintenant possible de calculer la valeur de la surface électrochimiquement active de l'électrode semi-conductrice (S_{active}):

$$S_{active} = S_{géométrique} \times \text{facteur de rugosité} \quad (2.26)$$

où la surface géométrique correspond à l'aire de l'électrode mesurée avec une règle.

En utilisant la valeur de S_{active} et de la pente du graphique de Mott-Schottky, nous pouvons déterminer la densité des porteurs de charge majoritaires (n_d) du semi-conducteur avec l'équation 2.27:

$$n_d = \frac{2}{e \epsilon_r \epsilon_o \text{pente } S_{active}^2} \quad (2.27)$$

où n_d est exprimée en cm^{-3} .

Les analyses SIE ont été effectuées en utilisant le même potentiostat que celui utilisé pour les analyses voltampérométriques. De plus, un générateur de fréquences est

nécessaire (Solartron Instruments, modèle 1255B), ainsi que le logiciel ZPlot (version 2.80) de la compagnie Scribner. Le traitement des données a été fait avec le logiciel ZView (version 2.70) de la même compagnie. Les analyses SIE requièrent l'imposition d'un intervalle de fréquences, dans ce cas $0,1 - 10^6$ Hz, pour chaque potentiel appliqué (+1.0 à -1.0 V vs Ag/Ag⁺(NO₃⁻)). La tension sinusoïdale superposée est de 10 mV et le pas des potentiels appliqués est de 0,05 V.

À partir des paramètres calculés, il est maintenant intéressant de s'attarder sur la construction des diagrammes de niveaux d'énergie des jonctions semi-conducteur / électrolyte. Pour ce faire, il faut connaître la position du haut de la bande de valence (E_v) et du bas de la bande de conduction (E_c), en plus des niveaux de Fermi du semi-conducteur ($E_{F,sc}$) ainsi que celui de l'électrolyte ($E_{F,él}$). Ceci est possible considérant que la valeur de la bande interdite (E_g) a été évaluée par spectroscopie UV-Vis pour le CIS et pour chacune des compositions de CIAS. L'équation 2.28 permet d'obtenir la différence d'énergie entre E_c et $E_{F,sc}$:

$$E_c - E_{F,sc} = \frac{-kT \ln \left(\frac{n_d}{N_c} \right)}{e} \quad (2.28)$$

où k est la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J K⁻¹), T est la température absolue (K) et N_c est la densité d'états de la bande de conduction (cm⁻³):

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} = 2,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ à } 25^\circ \text{C} \quad (2.29)$$

où m_e correspond à la masse effective de l'électron (considérée égale à $9,109 \times 10^{-31}$ kg) et h est la constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34}$ J s).

E_V est déterminée par l'équation suivante :

$$E_V = E_C - E_g \quad (2.30)$$

2.2.7 Détermination du potentiel de l'électrode de référence

Dans ce travail, nous employons une électrode de référence $\text{Ag}/\text{Ag}^+(\text{NO}_3^-)$ en milieu organique dont le potentiel n'est pas connu par rapport à l'électrode normale d'hydrogène. Pour déterminer ce potentiel, nous avons employé un couple redox dont les propriétés électrochimiques ne varient pratiquement pas avec le solvant utilisé, à savoir le couple ferrocène/ion ferricinium (Fc/Fc^+). Ce couple redox, dont le comportement est quasi-réversible, est soluble dans l'acétonitrile, soit le solvant utilisé dans la cellule électrochimique de notre étude; son potentiel d'équilibre est de 0,400 V vs E.N.H. dans ce solvant. ^[70] La solution utilisée est composée de ferrocène (25 mM), soit l'espèce réduite du couple redox, et du sel support TBAP (300 mM) dans l'acétonitrile. Quant à l'espèce oxydée, soit l'ion ferricinium, elle est produite électrochimiquement, donc n'est pas introduite dans la solution de départ. La procédure pour la détermination du potentiel de l'électrode de référence consiste d'abord à réaliser des voltampérogrammes cycliques à faibles vitesses de balayage, tels que présentés à la Figure 2.20. Ces voltampérogrammes nous permettent de calculer le potentiel d'équilibre du couple redox Fc/Fc^+ avec l'équation 2.18; le potentiel obtenu est de 0,085 V versus $\text{Ag}/\text{Ag}^+(\text{NO}_3^-)$. Cette valeur correspond à la moyenne obtenue aux quatre vitesses analysées.

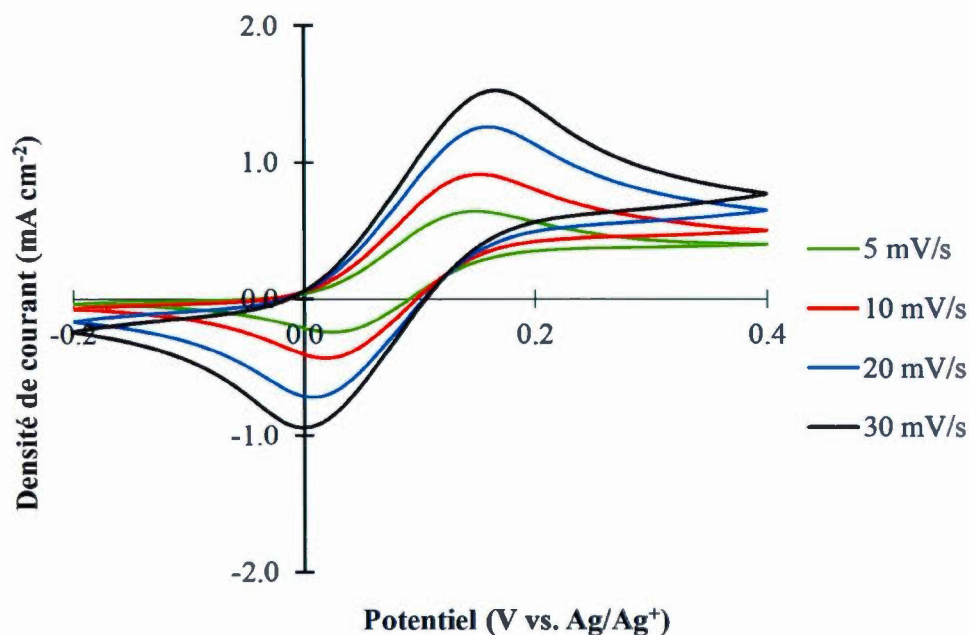


Figure 2.20 Voltampérogrammes cycliques mesurés à 5, 10, 20 et 30 mV s^{-1} d'une solution contenant 25 mM de ferrocène et 300 mM de TBAP dans l'acétonitrile (troisième cycle). Électrode de travail: platine ($0,25 \text{ cm}^2$); contre électrode: grillage de platine ($\sim 6 \text{ cm}^2$); pseudo-électrode de référence : $\text{Ag}/\text{Ag}^+(\text{NO}_3^-)$.

Ainsi, le potentiel de l'électrode de pseudo-référence $\text{Ag}/\text{Ag}^+(\text{NO}_3^-)$ est de 0,315 V vs ENH. Cette valeur est non seulement utilisée pour la comparer avec l'électrode de référence standard en milieu aqueux, mais aussi par rapport à l'échelle du vide (0 V vs ENH = -4,5 eV). Il est bien important de faire la différence entre l'échelle du vide, aussi appelée l'échelle de l'état solide, soit celle qui comprend les niveaux électroniques des matériaux semi-conducteurs (eV), et l'échelle électrochimique, qui exprime les potentiels en volts par rapport à une électrode de référence.

2.2.8 Détermination du potentiel d'équilibre du couple redox T^-/T_2

Comme pour le potentiel de l'électrode de pseudo-référence, la détermination du potentiel d'équilibre du couple redox T^-/T_2 se fait également par voltampérométrie cyclique à faible vitesse de balayage. De la même façon, on utilise une électrode de platine ($0,25 \text{ cm}^2$) comme électrode de travail, un grillage de platine ($\sim 6 \text{ cm}^2$) comme contre-électrode ainsi que l'électrode de pseudo-référence $\text{Ag}/\text{Ag}^+(\text{NO}_3^-)$. On emploie l'électrode de platine comme électrode de travail, au lieu de l'électrode de CIS ou de CIAS, sur lesquelles la cinétique est très lente. La solution électrolytique comprend les espèces HT 100 mM et T_2 20 mM, en plus du sel support TBAP (300 mM) dans l'acétonitrile. Le voltampérogramme obtenu pour la détermination du potentiel d'équilibre du couple redox T^-/T_2 est présenté à la Figure 2.21. La valeur de ΔE_p (différence entre les potentiels de pics d'oxydation et de réduction) du couple T^-/T_2 est de 0,53 V, prouvant ainsi que la réaction redox associée à ce couple n'est pas très réversible. Le potentiel d'équilibre du couple redox est donc de -0,01 V vs E.N.H, ce qui équivaut à 4,49 eV sur l'échelle de l'état solide.

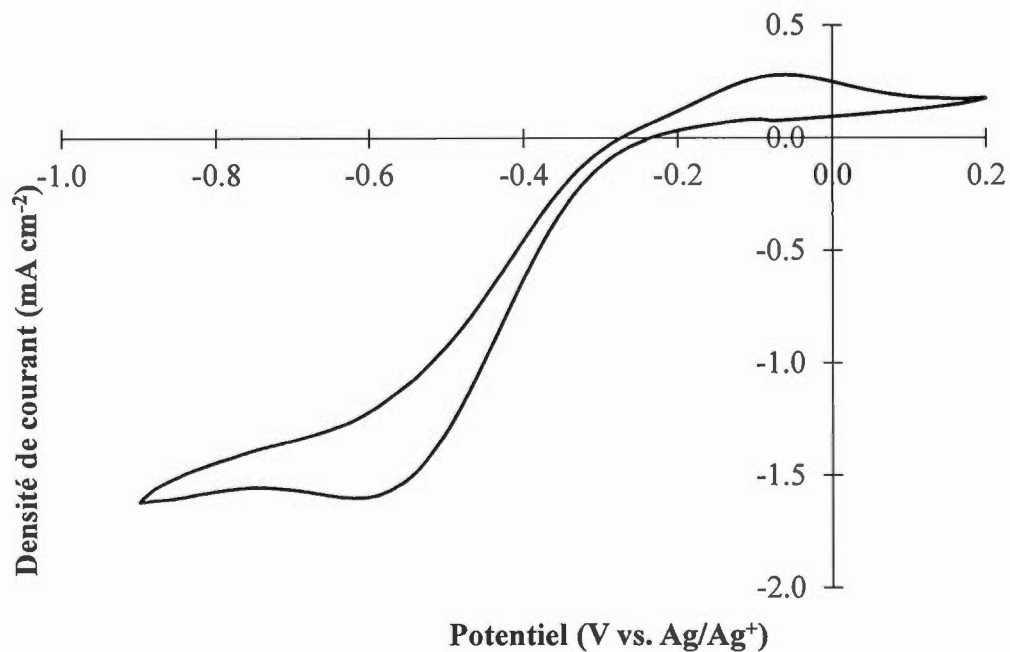


Figure 2.21 Voltampérogramme cyclique mesuré à 20 mV s^{-1} d'une solution contenant le couple redox HT 100 mM / T_2 20 mM et 300 mM de TBAP dans l'acétonitrile (troisième cycle). Électrode de travail: platine ($0,25 \text{ cm}^2$); contre électrode: grillage de platine ($\sim 6 \text{ cm}^2$); pseudo-électrode de référence: $\text{Ag}/\text{Ag}^+(\text{NO}_3^-)$.

CHAPITRE III

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SEMICONDUCTING

$\text{Cu}_{1.0}(\text{In}_{1.05-x}\text{Al}_x)\text{S}_{2.1}$ NANOPARTICLES AND FILMS

3.1 Résumé de l'article

Cet article porte sur la synthèse et la caractérisation de nanoparticules semi-conductrices de $\text{Cu}_{1.0}(\text{In}_{1.05-x}\text{Al}_x)\text{S}_{2.1}$ (CIAS), matériau devant composer la photo-anode d'une cellule photovoltaïque. Le protocole de synthèse de ce matériau chalcopryrite quaternaire est principalement basé sur celui de son analogue ternaire, soit le $\text{Cu}_{1.0}(\text{In}_{1.05})\text{S}_{2.1}$ (CIS), dont la méthode de synthèse colloïdale a été développée dans notre laboratoire. Différentes compositions de CIAS ont été synthétisées ($\text{Al}/(\text{In}+\text{Al}) = 0; 0,05; 0,10; 0,20$ et $0,50$) pour ainsi pouvoir étudier la substitution partielle de l'indium par l'aluminium dans la structure du CIS. Diverses méthodes de caractérisation ont été employées pour étudier les propriétés chimiques (ICP-AES), physico-chimiques du volume (DRX, MET et EDX), optiques (UV-Vis) et électrochimiques (VC et SIE) du CIS et du CIAS.

Ce chapitre présente l'article soumis au Journal *Thin Solid Films*. Les auteurs de l'article sont moi-même, Hayet Cherfouh, Antoine Bolduc, le Professeur Ricardo Izquierdo ainsi que le Professeur Benoît Marsan. J'ai effectué toutes les synthèses et les différentes caractérisations des nanoparticules de CIS et de CIAS en plus du traitement et de l'analyse des données. Hayet Cherfouh a participé au traitement et à l'analyse des données considérant son expertise sur le CIS. Pour ce qui est d'Antoine Bolduc, étudiant à la maîtrise au laboratoire du Professeur Ricardo Izquierdo, il a produit les électrodes de CIS et de CIAS par impression par jet aérosol. Finalement,

moi-même et le Professeur Benoît Marsan avons veillé à la rédaction de l'article en entier. M. Marsan est aussi un contributeur primordial à l'analyse et au traitement des données.

3.2 Synthesis and characterization of semiconducting $\text{Cu}_{1.0}(\text{In}_{1.05-x}\text{Al}_x)\text{S}_{2.1}$ nanoparticles and films

Mary Hanna ^a, Hayet Cherfouh ^a, Antoine Bolduc ^b, Ricardo Izquierdo ^b, Benoît Marsan^{a,*}

^a *Département de chimie, NanoQAM, Université du Québec à Montréal, C.P. 8888, Succursale Centre-ville, Montréal, QC, H3C 3P8, Canada*

^b *Département d'informatique, NanoQAM, Université du Québec à Montréal, C.P. 8888, Succursale Centre-ville, Montréal, QC, H3C 3P8, Canada*

mary.hanna@live.ca
cherfouh.hayet@courrier.uqam.ca
antoine.bolduc@nteo.ca
izquierdo.ricardo@uqam.ca

* Corresponding author. marsan.benoit@uqam.ca
 Tel.: +1 514-987-3000 ext. 7980
 Fax: +1 514-987-4054

3.2.1 Abstract

$\text{Cu}_{1.0}\text{In}_{1.05}\text{S}_{2.1}$ (CIS) and $\text{Cu}_{1.0}(\text{In}_{1.05-x}\text{Al}_x)\text{S}_{2.1}$ (CIAS) particles were synthesized via a colloidal route using N-methylimidazole as solvent and complexing agent, and annealed at 500 °C under vacuum. The purpose of the work was to study the semiconductor properties as a function of aluminum content ($\text{Al}/(\text{In}+\text{Al})$ ratios of 0, 0.05, 0.10, 0.20 and 0.50) and film deposition method. Stoichiometry of Cu, In and Al is close to the target composition, except for the compound containing the highest Al content which exhibits an excess of In. The material stoichiometry suggests *n*-type conductivity for all samples, with $(\text{In}+\text{Al})/\text{Cu}$ ratios > 1 , which is confirmed from electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements. X-ray diffraction (XRD) analysis has demonstrated that $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{S}_2$ particles are growing in the tetragonal-chalcopyrite (CH) phase and that the material crystallite size is increasing with the introduction of aluminum into the lattice. UV-Vis analysis indicates that the semiconductor material has a direct bandgap energy which is increasing non-linearly with the Al content. Cyclic voltammetry experiments, carried out on ~ 1 and $15\ \mu\text{m}$ thick CIS and CIAS films, obtained respectively by aerosol jet printing and direct deposition, have proven that the partial substitution of indium for aluminum leads to slight changes in the electrochemical response, the latter being clearly different for the compound with the highest Al content. EIS measurements has shown that the Fermi level and charge carrier density values are dependent upon the film composition. This work suggests an incomplete insertion of aluminum into the CIS crystalline structure.

Keywords: CuInS₂, Cu(In,Al)S₂, colloidal synthesis, direct deposition, aerosol jet printing, semiconducting films, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy

3.2.2 Introduction

Ternary compounds from the I-III-VI₂ family, especially CuInSe₂ (CISe) and CuInS₂ (CIS) semiconducting materials, have been considered as absorber layers in high efficiency thin film solar cells owing to their interesting optical properties. CuInS₂ has a favorable direct band gap energy of 1.5 eV (827 nm) [1], which matches closely the solar spectrum, and an absorption coefficient of 10^5 cm^{-1} (at 730-750 nm) [2], which allows for greater than 99% of the incident photons to be absorbed within the first micron of the material. Depending of the Cu/In ratio, it favors an *n*-type (Cu/In<1) or a *p*-type (Cu/In>1) conductivity. CIS based thin-film solar cells have a theoretical efficiency of 30% [3]. They demonstrated a great stability and an efficiency of 13% for a TCO/CdS/CuInS₂/CuGaS₂ solar cell [4], where CdS is the buffer layer; CuInS₂/CuGaS₂ heterostructure represents the absorber layer and TCO is a transparent conductive oxide substrate. Since indium is a relatively rare and expensive element, its partial substitution for another group III element, such as aluminum, which is more abundant and less expensive, is of great significance for industrial applications. However, since CuAlS₂ possesses a wide band gap energy (3.5 eV) [5], inappropriate for solar cell application (absorption of UV light), indium cannot be entirely replaced for aluminum. Because the band gap energy of CIS is increased by inserting aluminum into its structure, the material Al content must be optimized.

The addition of gallium to form Cu(In,Ga)Se_2 (the so-called CIGS) is the more common example of quaternary chalcopyrite compound. The highest reported cell conversion efficiency is 21.7%, at the Center of Solar Energy and Hydrogen Research (ZSW), for a $\text{SLG/Mo/CIGS/CdS/ZnO/ZnO-Al/Ni-Al-Ni/MgF}_2$ solar cell (active area of 0.5 cm^2); SLG represents soda-lime glass and MgF_2 is an anti-reflective coating [6]. With a partial substitution of indium for aluminum (CIASE), the highest efficiency has reached 16.9% for the cell $\text{glass/Mo/Cu(In,Al)Se}_2/\text{CdS/ZnO/ITO/Ni-Al grid/MgF}_2$ [7]. Toxic elements such as selenium and cadmium, found in other thin film materials like CdSe or CdTe , are now starting to be replaced with elements like sulphur in alternative compounds. By varying the elements, the semiconductor band gap energy changes, being able to target different portions of the solar spectrum. The high absorption coefficient of Cu(In,Al)S_2 (CIAS), its ability to exist as *n* and *p* type materials, the lower cost and greater availability of Al compared to gallium, and its wide-ranging band gap energy make CIAS films interesting candidates for high-efficiency and low-cost thin film solar cells. Furthermore, it is noteworthy that less aluminum than gallium is necessary to obtain a similar material band gap energy [8]. This is due to the fact that Al atoms are smaller than Ga atoms [9], which leads to less significant modifications of the CIS lattice structure [7] and hence, to less significant defects [9].

CIAS is a relatively recent compound and, up to now, studies usually refer to CIASE. Many deposition techniques have been studied for CIASE and CIAS, such as vacuum thermal evaporation [10], spray pyrolysis [11], one step RF magnetron sputtering [12], successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method [13], chemical bath deposition [CBD] [14], sulfurization of sputtered metallic precursors [15] and three-stage evaporation process. The best reported efficiency for a CIAS based solar cell is 12.6% with the $\text{Al/NiCr/ITO/ZnO/CdS/CIAS/Mo/SLG}$ configuration, where the films were deposited using a three-stage evaporation process [16]. CIAS thin films were

deposited onto Mo/SLG by molecular beam epitaxy, starting with the deposition of In, Al and Se (first stage) on the heated substrate in order to form a $(\text{In,Al})_2\text{Se}_3$ layer. The second phase consists in the deposition of Cu and Se until the film becomes Cu-rich ($\text{Cu}/(\text{In}+\text{Al}) > 1$), in order to form a Cu_{2-x}Se phase, which encourages crystal growth. At this stage, different composition ratios of $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Al})$ were prepared. Finally, In, Al and Se were deposited for a second time with regard to obtain a final $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Al})$ ratio of 0.9.

Studies on CIAS films have shown that the insertion of Al into the CIS structure has apparent effects on the lattice structure [10,11,15]. Indeed, as Al possesses a smaller atomic radius than In, the partial substitution of In for Al leads to a smaller interplanar spacing, hence to a smaller unit cell dimension. The CIAS crystallite size has been reported to be smaller than that of CIS, revealing a lower crystallinity. However, in some cases [15], aluminum is not entirely inserted into the CIS structure, especially for lower degrees of substitution. Other phases, such as Al_2O_3 , were detected and the presence of these binary products could explain the incomplete substitution.

The deposition methods listed above require very specific and controlled environments. The use of a less complex method for the synthesis and deposition of CIS and CIAS nanoparticles is therefore of great interest. Few years ago, a method to synthesize nanocrystalline *n*-type CuInS_2 (CIS) particles has been discovered in our laboratory [17,18]. This colloidal method uses anhydrous N-methylimidazole (NMI) that serves as both a solvent and a complexing agent; NMI dissolves precursor metal salts (InCl_3 , AlCl_3 and CuCl). In order to form $\text{Cu}_{1.0}\text{In}_{1.05}\text{S}_{2.1}$ and $\text{Cu}_{1.0}(\text{In}_{1.05-x}\text{Al}_x)\text{S}_{2.1}$ nanoparticles, those reagents are added in a specific order to a suspension of Li_2S in

NMI. In this work, quantitative chemical analyses were made on the synthesized semiconducting materials to confirm the stoichiometry of the different elements for several aluminum contents ($x = 0, 0.053, 0.105, 0.210$ and 0.525). These values correspond, respectively, to $\text{Al}/(\text{In}+\text{Al})$ ratios of $0, 0.05, 0.10, 0.20$ and 0.50 . X-ray diffraction (XRD) analysis was carried out to provide the crystalline structure of CIAS as well as the lattice parameters and crystallite size. UV-Vis spectroscopy was used to determine the band gap energy of each CIAS composition. Electrochemical measurements were achieved on ~ 1 and ~ 15 μm thick CIS and CIAS films, obtained respectively by aerosol jet printing (AJP) and direct deposition. These experiments led to determination of the semiconductor conductivity type, flatband potential and majority charge carrier density, as well as to the electrochemical response in dark condition toward an organic redox couple, as a function of the material Al content.

3.2.3 Experimental details

3.2.3.1 *Materials*

All chemicals were used as received. InCl_3 (indium (III) chloride, anhydrous, 99.999%), AlCl_3 (aluminum (III) chloride, anhydrous, 99.999%), CuCl (copper (I) chloride, 99.999%), NMI (N-methylimidazole, 99%, purified by redistillation), CH_3CN (acetonitrile, anhydrous, 99.8%), 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, 99%, HPLC grade), polyvinylidene fluoride (PVdF, $M_w \approx 534\,000$ g mol^{-1}), TBAP (tetrabutylammonium perchlorate, for electrochemical analysis, $\geq 99.0\%$) and ITO glass substrates (indium tin oxide, 100 nm thin layer; 15 ohms/square; transmittance $> 80\%$) are from Aldrich. Li_2S (lithium sulfide, 99.999%) and argon (99.6%) are from Alfa Aesar and Praxair, respectively. Electrochemical characterization was carried out using an electrochemical glass cell with a working electrode (CIS or CIAS deposited

onto ITO substrate), a platinum counter electrode (Aldrich, platinum gauze, 100 mesh, 99.9% trace metal basis) and a non-aqueous silver/silver ion (Ag/Ag^+) pseudo-reference electrode (Basi Inc, 0.315 V vs. the normal hydrogen electrode, NHE, in CH_3CN) immersed into an electrolytic solution. This solution contains 300 mM TBAP as the supporting salt and a thiolate/disulfide redox couple dissolved in acetonitrile. The redox couple is T^- (100 mM) / T_2 (20 mM), where T^- stands for 5-mercapto-1-methyltetrazolate ion and T_2 for di-5-(1-methyltetrazole) disulfide. 5-mercapto-1-methyltetrazole (HT) was bought from Aldrich ($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{S}$, 98%) and used to synthesize T_2 , as described elsewhere [19].

3.2.3.2 Material synthesis

NMI solutions of InCl_3 (0.07 M), AlCl_3 (0.07 M), Li_2S (0.11 M) and CuCl (0.16 M) were prepared in an argon-filled glovebox. InCl_3 and CuCl are soluble in NMI and form colorless and green solutions, respectively, whereas AlCl_3 needs to be heated (60 °C) to dissolve (yellow/green solution); Li_2S forms a stable white suspension in NMI. This work aims at synthesizing *n*-type semiconducting $\text{Cu}_{1.0}\text{In}_{1.05}\text{S}_{2.1}$ and $\text{Cu}_{1.0}(\text{In}_{1.05-x}\text{Al}_x)\text{S}_{2.1}$ particles, which are favored by using In/Cu and (In+Al)/Cu atomic ratios greater than one. In that perspective, an excess of 5% of Group IIIB elements was set for CIS and all CIAS compositions. In addition, a S/Cu ratio of 2.1 was fixed to compensate for the loss of sulfur (probably as SO_2) that has been noticed with the annealed powders.

CuInS₂

After 90 minutes of magnetic stirring, InCl₃ solution (36.30 ml) was added to the Li₂S suspension (46.18 ml), under constant magnetic stirring and at a rate of 2 ml min⁻¹, in order to form LiInS₂ intermediate. Three 30 minutes cycles of sonication were then required to get a clear yellow solution — the intermediate is soluble in NMI. The CuCl solution (15.12 ml) was then added dropwise, at the same rate of 2 ml min⁻¹. CIS particles were formed along the addition of CuCl and the solution turned toward an opaque orange suspension. The mixture was then heated at 100 °C overnight to allow particles growth. The resulting black suspension precipitated overnight and was then filtered, rinsed with acetonitrile and dried under vacuum. The black powder was finally washed again with acetonitrile, dried under vacuum and annealed for 3 h at 500 °C under vacuum in a tube furnace (Lindberd/Blue TF55035A-1). The annealing temperature was set at 500 °C based on previous work [18] carried out in our laboratory on CIS nanoparticles. Indeed, XRD analyses confirmed that crystallinity increases with annealing temperature from 200 °C to 500 °C, and that a higher temperature would increase the risks of particle oxidation.

Cu(In,Al)S₂

In the case of CIAS, for which this synthesis method has never been used, preheated AlCl₃ solution (60 °C, 20 min) was added dropwise to the InCl₃ solution in appropriate proportions, depending on the Al content. This binary mixture was later added to the Li₂S suspension at the same rate (2 ml min⁻¹) to form Li(In,Al)S₂ intermediate. The latter didn't need sonication since the solution became translucent with a green coloration after 24 h of magnetic stirring. The CuCl solution was then added (2 ml min⁻¹) to complete the formation of CIAS particles; the following steps were the same as

for CIS. Various Al contents were targeted, corresponding to Al/(In+Al) ratios of 0.05, 0.10, 0.20 and 0.50. Attempts to synthesize CuAlS_2 (CAS) were made, but the procedure needs to be adjusted and optimized for this ternary compound. As said previously, AlCl_3 is insoluble in NMI and requires heating to be dissolved; it also needs to be heated during its addition to the Li_2S /NMI suspension in order to form LiAlS_2 intermediate.

T_2

Di-5-(1-methyltetrazole) disulfide (T_2) is the oxidized species of the redox couple used in this work. The synthesis of this compound began with the dissolution of 100 mmol of 5-mercapto-1-methyltetrazole (HT) in 150 ml of nanopure water. Afterward, 10 ml of 10 M NaOH were added to the mixture, which was kept under magnetic stirring for 30 min at 50 °C. Thiolate species (Na^+T^-) were then oxidized with 25% excess of iodine, I_2 (ACS). I_2 was slowly added to the mixture and then stirred for 30 min at 50 °C. Once I_2 has completely reacted, the final mixture was cooled in an ice bath until complete precipitation. The disulfide white crystals were filtrated, washed with nanopure water and ethanol under vacuum, and finally dried for 24 h at 70 °C [19].

3.2.3.3 Film deposition

Film used for UV-Vis analysis

CIS and CIAS films were prepared on a microscope slide (Ulti Dent Scientific, 25 mm x 75 mm, 1 mm-1.2 mm thickness). A weight/volume (w/v) ratio of 1:2 CIS or CIAS powder: NMP was used to prepare the fine suspension (ink). After 48 h of magnetic

stirring, the ink was spread on a glass substrate with a micropipette and dried for one hour at 40 °C. The average thickness of the films, measured with a profilometer (Bruker, DektakXT, lateral resolution: 1 nm), is $\sim 3 \mu\text{m}$.

Film used for electrochemical analysis

Direct deposition

ITO substrates (0.8 cm x 2 cm) were cut from the original sheet with a diamond tip. Substrates were cleaned with soap (without phosphate), acetone and dichloromethane; 30 min sonication cycles were applied for each solvent. 25 mg of CIS or CIAS powder were mixed with 100 μl of a 0.5 wt % PVdF/NMP solution, previously prepared and kept under constant magnetic stirring for 48 h. PVdF is needed for the direct deposition process to ensure better mechanical stability of the film on the substrate. The mixture was submitted to three 30 min sonication cycles, followed by a 15 min step in a rotary mixer (Thinky, AR-100 conditioning mixer). Aliquots (40 μl) of the latter solution were then slowly deposited onto previously cut and cleaned ITO substrates. Films were dried for 2 h at 40 °C. The thickness of the resulting films, measured with a profilometer (see subsection 2.3.1.), was found to be $\sim 15 \mu\text{m}$.

Aerosol jet deposition

ITO substrates (0.8 cm x 2 cm) were cleaned with soap and isopropanol; 10 min of sonication cycles were applied for each solvent. A fine suspension composed of CIS or

CIAS powder in NMP (125 mg / 2 ml) was prepared for the deposition. The suspension was kept under magnetic stirring for 3 days, until it became homogenous and without precipitation, with the appearance of an ink. The printing ink was inserted in the Aerosol Jet System (Optomec); mist generation is accomplished using an ultrasonic atomizer. This atomization technique necessitates only a few milliliters of ink, which is a great advantage. The aerosol is transported to the deposition head using nitrogen, and then focused by an annular nitrogen sheath gas, resulting in a narrow beam that allows a printing standoff of 3-5 mm from the deposition head to the substrate. Several parameters have to be adjusted and optimized according to the nature of substrate, printing material and deposition head. After many trials, the following basic parameters were used: (i) ultrasonic atomizer voltage: 48 V; (ii) nitrogen flow for material transport (atomizer): 30 cc min⁻¹ (iii) nitrogen flow for beam focusing (sheath): 20 cc min⁻¹; (iv) aerosol flow temperature: 25 °C; (v) substrate temperature: 70 °C. The thickness of the films (~1 µm) was measured with a profilometer (see subsection 2.3.1.).

3.2.4 Characterization

The crystalline structure and properties of CIS and CIAS particles were acquired using X-ray diffraction analysis (XRD, Siemens D-5000) with cobalt K_{α1} X-ray radiation, $\lambda = 1.7890 \text{ \AA}$. Each sample was scanned over an angle of diffraction (2θ) range of 20–90° with a step size of 0.02°, 2s per step. Analysis was performed using the EVA software (Bruker, version 13.0).

Particle size was estimated with transmission electron microscopy, TEM (Jeol JEM-2100F), operating at 200 kV. Material bulk stoichiometry was studied with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDAX, Genesis 2000, XMS System 60 with a Sapphire Si:Li Detector) coupled with a scanning electron microscope (ESEM, Quanta 200 FEG, FEI Company Hillsboro, OR), and with inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy ICP-AES (Thermo scientific iCAP 6000 Series, λ_{Cu} : 324.7 nm, λ_{In} : 230.6 nm and λ_{Al} : 309.2 nm). Band gap energy of the different sample compositions were obtained using UV-Vis spectroscopy (Cary Varian 1E UV-Vis Spectrophotometer combined with Cary WinUV software).

Cyclic voltammetry (CV) measurements were carried out to study the electrochemical response in dark condition of the CIS and CIAS films, toward a thiolate/disulfide redox couple (T^-/T_2) dissolved in anhydrous acetonitrile, in a three-electrode electrochemical cell. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to determine the semiconductor conductivity type, majority charge carrier density and flatband potential associated with the Fermi level. Both electrochemical techniques used a multipotentiostat (Solartron Instruments, model 1470) interfaced with a PC; EIS required the use of a frequency response analyzer (Solartron Instruments, model 1255B). The softwares CorrWare (version 2.80), CorrView (version 2.70), ZPlot (version 2.80) and ZView (version 2.70) from Scribner Associates were used to run the analyses and to collect the data. EIS requires the setting of intervals for frequencies ($0.1\text{--}10^6$ Hz) and potentials (+1.0 to -1.0 V vs Ag/Ag^+). The amplitude of the alternating signal (voltage) superimposed on the dc potential was set at 10 mV. Values of Z'' (Z_{im}) were collected for four selected frequencies (6309, 5011, 3981 and 3162 Hz) and for each applied potential.

3.2.5 Results and discussion

3.2.5.1 Crystalline, morphological and chemical properties (XRD, TEM, EDX, ICP-AES)

Fig. 1 depicts the XRD spectra of $\text{Cu}_{1.0}(\text{In}_{1.05-x}\text{Al}_x)\text{S}_{2.1}$ particles with Al/(In+Al) ratios of 0, 0.05, 0.10, 0.20 and 0.50 annealed for 3 h at 500 °C under vacuum. We identify the different samples based on their percentage of Al relative to the total Group IIIB elements: CIS, CIAS-5%, CIAS-10%, CIAS-20% and CIAS-50%. The main phase observed in Fig. 1 consists of the CuInS_2 chalcopyrite (CH) structure (black lines: JCPDS-ICDD card # 27-0159 [20]), characterized by a tetragonal crystal system: (angle $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ and cell parameter $a=b\neq c$).

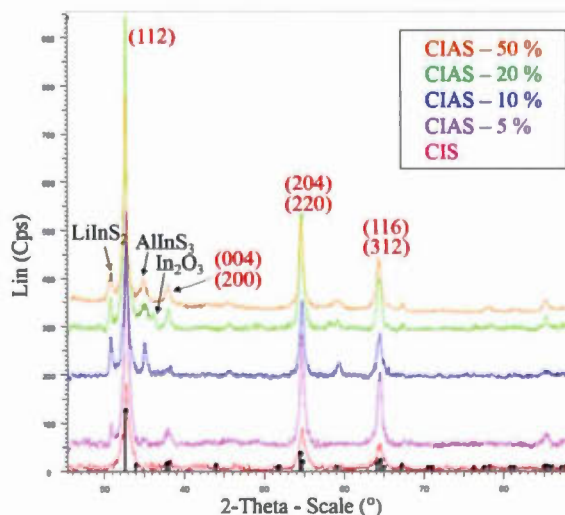


Fig. 1. XRD spectra of $\text{Cu}_{1.0}(\text{In}_{1.05-x}\text{Al}_x)\text{S}_{2.1}$ particles with Al/(In+Al) ratios of 0, 0.05, 0.10, 0.20 and 0.50, annealed for 3 h at 500 °C under vacuum. CIS: CuInS_2 ; CIAS: $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{S}_2$. The black vertical lines represent the CuInS_2 chalcopyrite (CH) structure (JCPDS-ICDD card # 27-0159) [20].

Three main peaks describe the chalcopyrite phase: (112), (204)/(220) and (116)/(312). Contrary to our expectations, the sample Al content does not show apparent effects on the lattice structure despite the smaller radius of Al compared to In. Good insertion of Al into the CIS structure would have decreased the interplanar spacing (d_{hkl} , where h , k and l are the Miller indices) and increased the diffraction angle (2θ) according to Bragg's law: $\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$. Our results suggest no more than a partial insertion of Al into the CIS structure; excess Al seems to form secondary products, such as AlInS_3 observed more clearly for the samples with $\text{Al}/(\text{In}+\text{Al})$ ratios ≥ 0.10 , and perhaps Al_2O_3 or other compounds that are not crystalline enough to be detected by XRD. Fig. 1 shows the presence of crystalline LiInS_2 impurity for the CIAS samples that results from the intermediate compound ($\text{InCl}_3+\text{Li}_2\text{S}$) that had not react following the addition of CuCl . A weak diffraction peak, corresponding to In_2O_3 (oxidation of In) was also detected, but only for the CIAS-20% sample.

The lattice constants of each semiconductor composition were determined from the observed diffraction angles of the more intense reflection lines, (112) and (204)/(220), using Bragg's law and Eq. (1) valid for a tetragonal chalcopyrite phase:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

The calculated constants (see Table 1) are nearly the same for each composition and close to literature values ($a=b=5.523$ Å, $c=11.141$ Å; JCPDS-ICDD card # 27-0159).

However, the unit cell dimension slightly increases with Al content, which may express partial insertion of Al into the crystalline structure; interstitial defects are not excluded.

Table 1

Lattice parameters and crystallite size for CIS and CIAS samples annealed for 3 h at 500 °C under vacuum.

Composition Al/(Al+In) (%)	Crystallite size (nm)	Lattice constants		Cell volume (Å ³)
		<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	
0	15	5.52	11.02	335.78
5	21	5.49	11.11	334.86
10	19	5.52	11.04	336.39
20	33	5.52	11.06	337.00
50	31	5.55	11.03	339.75

Our unsuccessful attempts to synthesize quality CuAlS₂ particles, which illustrated the difficulty of inserting Al into the structure, were followed by XRD analysis of both as-synthesized and annealed particles (unpublished results). It was noticed that the annealing step at 500 °C was detrimental to the maintenance of the ~amorphous chalcopyrite phase, favoring the formation of Cu₂S (tetragonal chalcocite structure; JCPDS-ICDD card # 72-1071 [21]), not observed with the other compositions, and trace of Al₂O₃, with smaller intensity of the CuAlS₂ phase. Noteworthy, in this case, the diffraction angle of the (112) line is increased from 32.5° for CuInS₂ to 34.1° for as-synthesized CuAlS₂ (decrease of the radius of the Group IIIB element). As mentioned previously (see section 2.2.2.), the aluminum salt precursor AlCl₃ is very difficult to dissolve in NMI and requires heating of the solution. The synthesis method will need to be optimized, for instance by using a co-solvent for AlCl₃.

Table 1 also gives the crystallite size of powder samples with different Al contents, estimated from Debye-Scherrer's equation: $\text{Crystallite size} = 0.9\lambda/B\cos\theta$, where B is the full width at half-maximum in radians of the (112) reflection line; 0.9 is the shape factor. The data show that crystallinity is increasing non-linearly with the material Al content, with larger crystallite size, contrary to previous studies [11]. This increase in crystallite size can also be noticed from TEM analysis (see Appendix Fig. A.1.), where CIAS-10% square-like particles (~25-35 nm dia) appear larger than the semi-spherical CIS particles (~10 nm dia). A higher crystallinity implies fewer grain boundaries, and would hence leads to less significant electron-hole recombination processes and enhanced energy conversion efficiencies of photovoltaic devices.

Table 2 presents the bulk stoichiometry of the semiconducting powders synthesized in this work, as determined by EDX and ICP-AES; Appendix Fig. A.2. illustrates a typical EDX spectrum of CIAS-10%.

Table 2

EDX and ICP-AES data for CIS and CIAS samples annealed for 3 h at 500 °C under vacuum.

Nominal composition	EDX				ICP-AES		
	Cu	In	Al	S	Cu	In	Al
$\text{Cu}_{1.00}\text{In}_{1.05}\text{S}_{2.1}$	1.00	1.04	n/a	1.85	1.00	1.1	n/a
$\text{Cu}_{1.00}(\text{In}_{1.00}\text{Al}_{0.05})\text{S}_{2.1}$	n/a	n/a	n/a	n/a	1.00	0.93	0.08
$\text{Cu}_{1.00}(\text{In}_{0.945}\text{Al}_{0.105})\text{S}_{2.1}$	1.00	0.96	0.12	1.80	1.00	0.92	0.15
$\text{Cu}_{1.00}(\text{In}_{0.84}\text{Al}_{0.21})\text{S}_{2.1}$	1.00	0.86	0.18	1.90	1.00	0.87	0.22
$\text{Cu}_{1.00}(\text{In}_{0.525}\text{Al}_{0.525})\text{S}_{2.1}$	n/a	n/a	n/a	n/a	1.00	0.64	0.51

Noteworthy, the two methods give very similar results (sulphur is not detectable by ICP-AES). Stoichiometry of Cu, In and Al is close to the target composition, except for CIAS-50% which exhibits an excess of In. The material stoichiometry suggests *n*-type conductivity for all samples, with (In+Al)/Cu ratios >1. Table 2 shows that stoichiometry of sulfur is always below its nominal value of 2.1. This can be ascribed to the loss of SO₂ gas during the annealing treatment. Annealing under a hydrogen gas atmosphere would probably decrease, or preclude, the formation of SO₂.

3.2.5.2 Optical properties (UV-Vis spectroscopy)

Optical properties of the samples were studied using UV-Vis spectroscopy in order to determine the material band gap energy (E_g) as a function of Al content. Measurements were done on ~3 μm thick CIS and CIAS films deposited onto glass substrates, as described previously (see section 2.3.1.). Film absorbance was measured from 900 to 200 nm. From Tauc's equation [22], $(\alpha h\nu) = C (h\nu - E_g)^{n/2}$, where α is the absorption coefficient (cm^{-1}), $h\nu$ is the incident photon energy (eV), C is a constant (eV cm^{-2} or $\text{eV}^{-1/2} \text{cm}^{-1/2}$, depending on n), and n is a factor associated with the optical transition mode ($n=1$ for direct transition and $n=4$ for indirect transition), we plotted $(\alpha h\nu)^2$ as a function of $h\nu$ (see Fig. 2 for CIS). α was obtained using the following equation: $\alpha = 2.303 \text{ Absorbance} / x$, where x is the film thickness (cm).

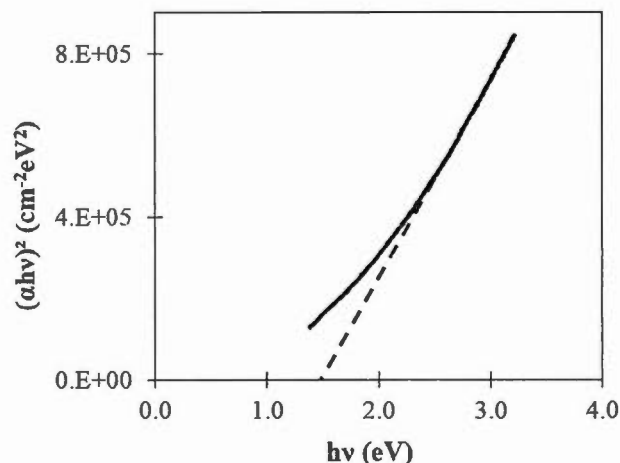


Fig. 2. Plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy ($h\nu$) for a 3 μm thick CIS film deposited onto ITO conducting glass substrate. The semiconducting particles were annealed for 3 h at 500 $^{\circ}\text{C}$ under vacuum. CIS: CuInS_2 .

The linear relationship depicted in Fig. 2 indicates that the semiconductor is characterized by a direct transition; extrapolation to zero absorption gives a band gap energy of 1.50 eV, in good agreement with the value reported in the literature for CIS [1,23]. Considering that CuAlS_2 has a direct band gap energy of 3.5 eV [5], E_g is expected to increase with Al content, which has been observed in this work. However, this increase is not linear, in disagreement with Vegard's law: 1.5 eV (CIS), 1.7 eV (CIAS-5%), 1.8 eV (CIAS-10%) and 1.9 eV (CIAS-20%, CIAS-50%). CIAS films deposited by vacuum thermal evaporation have demonstrated band gap energy values ranging from 1.5 to 1.9 eV for Al/(Al+In) ratios from 0 (CIS) to 0.60 (CIAS-60%) [10], thus agreeing with our results. These results suggest an incomplete insertion of Al into the CuInS_2 structure. Other phases containing the non-inserted aluminum, which are visible (AlInS_3) or not (amorphous phases) by XRD, were probably formed.

3.2.5.3 Electrochemical analyses

Electrochemical analyses were performed using a three-electrode electrochemical glass cell. The working electrodes are composed of CIS or CIAS deposited onto ITO substrate by two different deposition methods, direct deposition and aerosol jet printing. The thicknesses of the films are respectively ~ 1 and $15\ \mu\text{m}$, measured using profilometry. The measurements were carried out on CIS and CIAS films made from particles annealed for 3 h at $500\ ^\circ\text{C}$. Electrochemical response of each composition was analyzed by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Measurements were carried out in the dark, at room temperature and using the electrolytic solution composed of the T^- (100 mM) / T_2 (20 mM) redox couple and 300 mM TBAP in acetonitrile.

Cyclic voltammetry

Films of CIS and of different compositions of CIAS were first obtained by direct deposition method. Fig. 3 shows a similar shape for all the CV curves obtained at a scan rate of $75\ \text{mV s}^{-1}$. Roughness factors (*R.F.*) are taken into account in the reported CVs; the current densities are based on electrochemically active surface areas (S_{active}): $S_{\text{active}} = S_{\text{geometric}} \times R.F.$, where $S_{\text{geometric}}$ is the electrode geometric surface area. *R.F.* was determined according to: $R.F. = C_H / C_{H,\text{smooth}}$, where C_H and $C_{H,\text{smooth}}$ represent, respectively, the experimental Helmholtz double-layer capacitance per unit geometric surface area and the double-layer capacitance for a smooth surface ($40\ \mu\text{F cm}^{-2}$) [24]. C_H values were obtained from electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements and the following equation: $C_H = 1/2\pi f |Z''|$, where f is the frequency ($0.16\ \text{s}^{-1}$ to set $2\pi f = 1$) and $|Z''|$ is the corresponding imaginary part of the impedance obtained at a potential selected in the capacitive zone of the CV. The electrode *R.F.* values are given in Table 4.

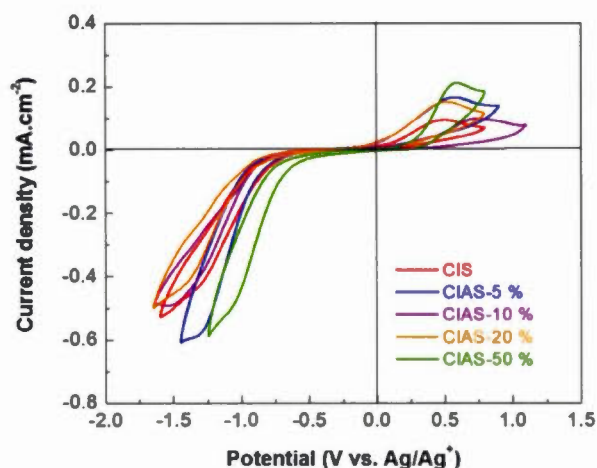


Fig. 3. Cyclic voltammograms of CIS and CIAS films (3rd cycle) obtained by direct deposition and obtained at a scan rate of 75 mV s⁻¹, in a solution containing the redox couple 100 mM (H⁺)T⁻ / 20 mM T₂, with 300 mM TBAP in acetonitrile. The reported current densities are based on electrochemically active surface areas. CIS: CuInS₂; CIAS: Cu(In,Al)S₂.

Table 3a

Anodic peak potential (E_{pa}), cathodic peak potential (E_{pc}), anodic peak current density (J_{pa}), cathodic peak current density (J_{pc}) and anodic to cathodic peak potential difference (ΔE_p) of CIS and CIAS films obtained by direct deposition.

Composition Al/(Al+In) (%)	E_{pa} (V) ^a	E_{pc} (V) ^a	J_{pa} (mA cm ⁻²) ^b	J_{pc} (mA cm ⁻²) ^b	ΔE_p (V)
0	0.46	-1.33	0.10	-0.44	1.78
5	0.54	-1.25	0.17	-0.58	1.79
10	0.69	-1.46	0.10	-0.48	2.15
20	0.50	-1.41	0.15	-0.42	1.91
50	0.58	-1.07	0.21	-0.50	1.65

^a V vs Ag/Ag⁺; ^b based on electrochemically active surface area

Fig. 3 shows that the anodic peak potentials (E_{pa}) are quite similar (0.46 to 0.58 V), except for the CIAS film containing 10% Al which presents a more positive value (0.69 V) and a low anodic peak current density (0.10 mA cm^{-2} ; see Table 3a). On the other hand, this electrode shows approximately the same cathodic peak current density (-0.48 mA cm^{-2}) than that of the majority of other films. Hence, the CIAS-10% electrode presents the larger ΔE_p value (2.15 V). The greater crystalline impurity content of this film, namely LiInS_2 and AlInS_3 observed in the XRD pattern of Fig. 1, may contribute to its lower electrochemical response. It is interesting to notice the better response of the CIAS-50% film. Indeed, it possesses the greater anodic peak current density (0.21 mA cm^{-2}), the less negative cathodic peak potential (-1.07 V) and the lowest ΔE_p value (1.65 V). The hypothesis of a lower adsorption of thiol molecules at the surface of this electrode composition may contribute to the greater anodic current density. Noteworthy, the anodic current density tends to increase with the Al content (except for CIAS-10%). The semiconductor film thickness, directly related to its resistivity, is more difficult to control with the direct deposition process; a clear indication is the greater discrepancy in the $R.F.$ values with this deposition technique (see Table 4). Hence, this may partially explain the different ΔE_p values observed in Fig. 3. As an example, it has been observed that the CIAS-50% film is thinner (and more friable) than the other film compositions, with the lowest ΔE_p value.

Regarding the films deposited by aerosol jet printing (see Fig. 4), some observations can be made. In general, the E_{pa} and E_{pc} values are, respectively, more anodic (between 0.60 and 0.72 V) and more cathodic (between -0.95 and -1.51 V), with greater ΔE_p values (between 1.67 and 2.17 V) compared to the films prepared by direct deposition (see Table 3b). Surface oxidation of the AJP deposited materials, as demonstrated by XPS preliminary analysis (unpublished results), may explain these results. Only the CIAS-50% film shows improved activity, which may be ascribed to its better

mechanical stability compared to the sample prepared by direct deposition. For the other films, when using AJP, these electrochemical parameters are kept more constant with respect to the Al content of the films. Indeed, the E_{pc} value of the CIAS-50% film is quite different from the others, being much less negative, as it is the case for the film obtained by direct deposition (see Table 3a). On the other hand, in the general case, the anodic and cathodic current densities are between 2 and 3 times higher with the aerosol deposited films. This can be ascribed to the fact that these films are thinner, $\sim 1\ \mu\text{m}$ vs $\sim 15\ \mu\text{m}$, and much more homogeneous than the direct deposited films, leading to less resistive films and hence, allowing more significant current densities.

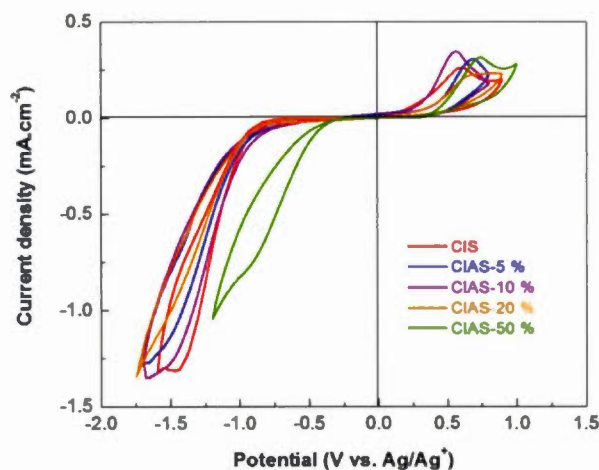


Fig. 4. Cyclic voltammograms of CIS and CIAS films (3rd cycle) obtained by aerosol jet printing and obtained at a scan rate of $75\ \text{mV s}^{-1}$, in a solution containing the redox couple $100\ \text{mM (H}^+\text{)T}^- / 20\ \text{mM T}_2$, with $300\ \text{mM TBAP}$ in acetonitrile. The reported current densities are based on electrochemically active surface areas. CIS: CuInS_2 ; CIAS: Cu(In,Al)S_2 .

Table 3b

Anodic peak potential (E_{pa}), cathodic peak potential (E_{pc}), anodic peak current density (J_{pa}), cathodic peak current density (J_{pc}) and anodic to cathodic peak potential difference (ΔE_p) of CIS and CIAS films obtained by aerosol jet printing.

Composition Al/(Al+In) (%)	E_{pa} (V) ^a	E_{pc} (V) ^a	J_{pa} (mA cm ⁻²) ^b	J_{pc} (mA cm ⁻²) ^b	ΔE_p (V)
0	0.60	-1.43	0.26	-1.29	2.02
5	0.67	-1.51	0.30	-1.14	2.17
10	0.65	-1.44	0.34	-1.24	2.09
20	0.66	-1.51	0.22	-1.01	2.17
50	0.72	-0.95	0.31	-0.79	1.67

^a V vs Ag/Ag⁺; ^b based on electrochemically active surface area

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

Following cyclic voltammetry measurements, films deposited by direct deposition and aerosol jet printing were analyzed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Parameters such as majority charge carrier density (n_d), flatband potential (V_{fb}) and Fermi level ($E_{F,sc}$) were determined, along with the conductivity type. For this purpose, $|Z''|$ values measured at various frequencies in the capacitive region of the Nyquist plots ($|Z''|$ vs Z' , where Z' is the real component of the impedance) (6309, 5011, 3981 and 3162 Hz) were used to calculate the frequency-dependent semiconductor space charge capacitance (C_{sc}) at various applied potentials, using $C_{sc} = 1/2\pi f|Z''|$ and electrode S_{active} values. Mott-Schottky curves ($1/C_{sc}^2$ vs applied potential) were drawn for each frequency (see Fig. 5 as an example). From the slope of the linear part of the curves, n_d values (cm⁻³) were obtained according to Eq. (2) [26]:

$$n_d = \frac{2}{e \epsilon_r \epsilon_0 \text{slope } S_{active}^2} \quad (2)$$

where e is the electron charge (1.60×10^{-19} C), ϵ_r is the relative permittivity of the material (11 for CuInS₂) and ϵ_0 is the vacuum permittivity (8.84×10^{-14} F cm⁻¹). On the other hand, V_{fb} values were determined from the intercept of the linear part of the curves with the potential axis, which corresponds to $1/C_{sc}^2 = 0$: $V_{fb} = V - kT/e$, where V represents the electrode potential at which $1/C_{sc}^2 = 0$, k is Boltzmann's constant (1.38×10^{-23} J K⁻¹) and T is the absolute temperature (K).

Fig. 5 shows typical Mott-Schottky plots obtained in dark conditions at various frequencies for a CIAS-5% film prepared by aerosol jet printing. Appendix Fig. A.3. depicts the corresponding Nyquist plots registered for selected electrode potentials. The positive slope suggests an n -type conductivity, in good agreement with the EDX and ICP-AES analyses discussed previously (see section 3.1.). Indeed, an increase in the space charge capacitance ($1/C_{sc}^2$ is decreasing) as the applied potential becomes more negative indicates a lower band bending toward the flatband situation, which is compatible with an n -type conductivity. In Fig. 5, linear regression has been done in the 0.35-0.65 V range of potential. Table 4 gives the average semiconductor parameters (n_d , V_{fb} and $E_{F,sc}$) extracted from the Mott-Schottky plots of 3 electrodes of the same composition obtained at various frequencies relative to the CIS and CIAS films prepared by direct deposition (see Table 4a) and aerosol jet printing (see Table 4b). Table 4 also reports the electrode roughness factors used to determine the S_{active} values.

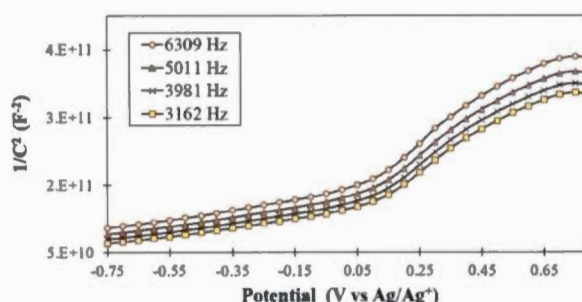


Fig. 5. Mott-Schottky plots of a CIAS-5% film obtained by aerosol jet printing, registered in dark conditions at various frequencies. Solution containing the redox couple 100 mM $(H^+)T^-$ / 20 mM T_2 , with 300 mM TBAP in acetonitrile. CIAS: $Cu(In,Al)S_2$.

Table 4a

Majority charge carrier density (n_d), flatband potential (V_{fb}), Fermi level ($E_{F,sc}$) and roughness factor ($R.F.$) of CIS and CIAS films obtained by direct deposition. The reported data are the average values extracted from the Mott-Schottky plots of 3 electrodes of the same composition obtained at the following frequencies: 6309, 5011, 3981, 3162 Hz.

Composition Al/(Al+In) (%)	n_d (10^{18} cm^{-3})	V_{fb} (V vs NHE)	$E_{F,sc}$ (eV)	$R.F.$
0	4.9 ± 0.5	-0.48 ± 0.07	-4.02 ± 0.07	7.8 ± 0.4
5	1.3 ± 0.2	-0.31 ± 0.12	-4.19 ± 0.12	13.1 ± 1.4
10 ^a	1.8	-0.30	-4.20	9.9
20	2.1 ± 0.2	-0.34 ± 0.03	-4.16 ± 0.03	12.0 ± 1.8
50 ^a	2.2	-0.37	-4.13	7.6

^a only one electrode has been characterized

Table 4b

Majority charge carrier density (n_d), flatband potential (V_{fb}), Fermi level ($E_{F,sc}$) and roughness factor ($R.F.$) of CIS and CIAS films obtained by aerosol jet printing. The reported data are the average values extracted from the Mott-Schottky plots of 3 electrodes of the same composition obtained at the following frequencies: 6309, 5011, 3981, 3162 Hz.

Composition Al/(Al+In) (%)	n_d (10^{18} cm^{-3})	V_{fb} (V vs NHE)	$E_{F,sc}$ (eV)	$R.F.$
0	8.2 ± 1.3	-0.52 ± 0.06	-3.98 ± 0.06	8.1 ± 1.3
5	3.5 ± 0.6	-0.38 ± 0.13	-4.12 ± 0.13	6.5 ± 0.1
10	3.4 ± 1.0	-0.28 ± 0.09	-4.22 ± 0.09	7.2 ± 1.3
20	3.9 ± 0.7	-0.34 ± 0.09	-4.16 ± 0.09	9.6 ± 0.1
50	5.6 ± 1.1	-0.35 ± 0.03	-4.15 ± 0.03	8.2 ± 0.3

The results show that majority charge carrier density of aluminum-containing materials (CIAS films) is lower than that obtained for the CIS film. This is probably due to the incomplete insertion of Al into the crystalline structure, leading to smaller electron densities. However, as expected, n_d is generally increased with an increase of the Al content (both methods), suggesting enhanced Al insertion into the structure. The lower n_d values for the CIAS films contribute to a wider depletion space-charge layer at the semiconductor/electrolyte interface (W), and hence to a lower level of electron-hole pairs recombination in an operating EPC. However, other factors, such as magnitude of band bending, are influencing the thickness of the space-charge layer as expressed by Eq. (3) [27]:

$$W = \sqrt{\frac{2 \varepsilon_0 \varepsilon_r \Delta \varphi_{sc}}{e n_d}} \quad (3)$$

where $\Delta \varphi_{sc}$ is the potential drop corresponding to the band bending: $E_{F,sc} - E_{F,el}$, with $E_{F,el}$ representing the electrolyte Fermi level.

Noteworthy, n_d values of semiconductor films obtained by AJP (see Table 4b) are higher (~ 2 times) than those of the films prepared by direct deposition (see Table 4a), for the same Al content. Even if an error in the evaluation of the electrode S_{active} value would directly affect the n_d parameter, the trend discussed above would not be changed. The different deposition conditions of the two processes certainly explain these results. APJ produces, via an ultrasonic atomizer, very small droplets of the suspension solution that are carried to the print head to form an aerosol beam, which is directed to the ITO/glass substrate heated at 70 °C. As discussed previously (see section 3.3.1.), these conditions favor surface oxidation (and most probably doping) of the semiconducting materials, as demonstrated by the comparative XPS preliminary analysis of the films and corresponding CIAS nanoparticles (unpublished results).

Table 4 shows that flatband potential values relative to films obtained by the two deposition processes are quite similar for the same material composition, but not exactly the same. Furthermore, we can notice that the CIS films possess more negative V_{fb} values than the CIAS films, compatible with greater n_d values (lower slope of the Mott-Schottky curve, as expected from Eq. (2)). The more cathodic flatband potentials

(less negative Fermi levels) of CIS films contribute to the larger overpotentials (onset potentials) for reduction of T_2 species observed in Fig. 3 and Fig. 4 for these films.

Fig. 6 depicts the energy level diagrams of the CIS/ and CIAS-20%/electrolyte junctions, based on above data for films obtained by direct deposition. The energy difference between the lower limit of the n -type semiconductor conduction band (E_c) and Fermi level ($E_{F,sc}$) is calculated according to Eq. (4) [28]:

$$E_c - E_{F,sc} = \frac{-kT \ln \left(\frac{n_d}{N_c} \right)}{e} \quad (4)$$

where N_c is the effective density of states in the conduction band ($\sim 2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ at 25 °C). Therefore, $E_{F,sc}$ is further apart from E_c in the case of CIAS films (lower n_d values). The upper limit of the valence band (E_v) is given by: $E_v = E_c - E_g$, where E_g is the semiconductor band gap energy (see section 3.2.). The T^-/T_2 redox potential of -0.01 vs NHE was measured by cyclic voltammetry at a platinum working electrode, and using a platinum gauze as the counter-electrode and Ag/Ag^+ as the reference electrode, by comparison with the ferrocene/ferrocenium redox couple. On the energy scale, this corresponds to a Fermi level ($E_{F,el}$) of -4.49 eV. As shown in Fig. 6, $E_{F,el}$ lies between E_c and E_v for both semiconductors, which is requested to allow oxidation of T^- species by the photogenerated holes. The nature of the semiconductor affects the energy difference between E_v and $E_{F,el}$, which is 0.99 eV with CIS and 1.51 eV with CIAS-20%. This implies a much better overlap of the T^- filled energy states (reduced species) with the CIS valence band, which would theoretically lead to more efficient electron transfer under illumination (higher photocurrent). According to Eq. (3), both systems provide nearly the same space-charge layer thickness ($W = \sim 11 \text{ nm}$ and 14 nm at

equilibrium in the dark for CIS and CIAS-20%, respectively). Therefore, about the same level of electron-hole pair recombination is expected, based only on this junction characteristic. To increase the significance of band bending, a more positive redox couple (more negative $E_{F,el}$ value) would be necessary.

The theoretical open-circuit photovoltage (V_{oc}) delivered by an electrochemical photovoltaic cell with an n -type semiconductor is given by the difference between Fermi levels of the semiconductor and electrolyte, $E_{F,sc} - E_{F,el}$. Hence, the estimated V_{oc} values are 0.47 V with CIS and 0.33 V with CIAS-20%. Again, a more positive redox couple would be beneficial to enhance this photovoltaic parameter.

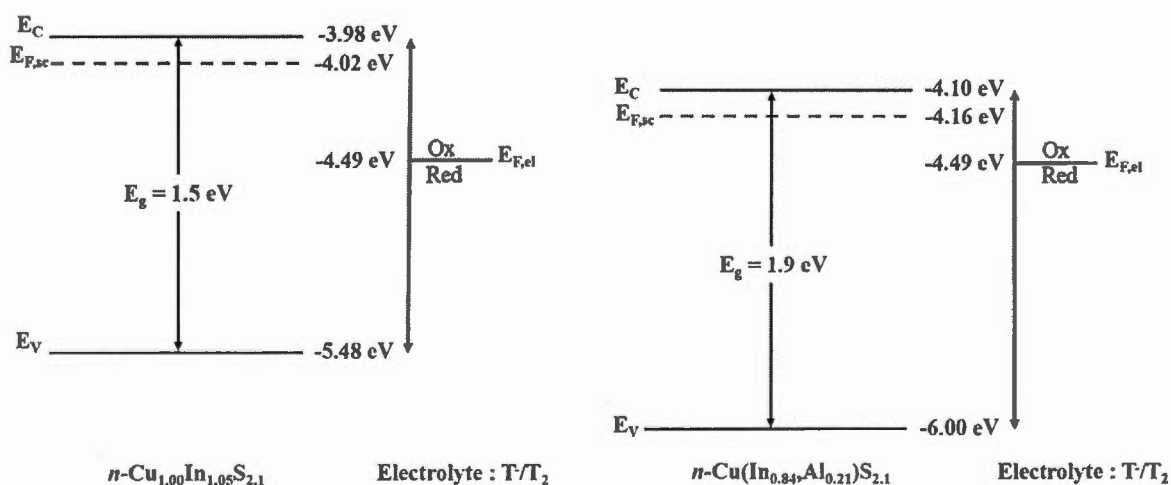


Fig. 6. Energy level diagrams of $n\text{-Cu}_{1.00}\text{In}_{1.05}\text{S}_{2.1}$ (CIS) and $n\text{-Cu}(\text{In}_{0.84}\text{Al}_{0.21})\text{S}_{2.1}$ (CIAS-20%) obtained by direct deposition, and immersed into a solution containing 100 mM (H^+) T^- , 20 mM T_2 and 300 mM TBAP in acetonitrile. E_C : lower limit of the conduction band; $E_{F,sc}$: semiconductor Fermi level; E_g : band gap energy; E_V : upper limit of the valence band; $E_{F,el}$: electrolyte Fermi level; Red: reduced species; Ox: oxidized species.

3.2.6 Conclusions

$\text{Cu}_{1.0}\text{In}_{1.05}\text{S}_{2.1}$ (CIS) and $\text{Cu}_{1.0}(\text{In}_{1.05-x}\text{Al}_x)\text{S}_{2.1}$ (CIAS) nanoparticles were synthesized via a colloidal route, using the solvent and complexing agent N-methylimidazole. Different aluminum contents were studied, corresponding to Al/(In+Al) ratios of 0, 0.05, 0.10, 0.20 and 0.50. Films of CIS and CIAS were formed by direct deposition and aerosol jet printing (AJP); the average thickness of the films were ~ 1 and $15\ \mu\text{m}$, respectively. XRD analysis of the powders shows that the chalcopyrite phase of the CIS crystalline structure is maintained for the different compositions of CIAS. A non-linear increase in crystallite size with Al content was observed, indicating a higher crystallinity for aluminum-containing materials. XRD analysis suggests an incomplete insertion of aluminum into the CIS structure, which can also explain the non-linear increase of the semiconductor band gap energy with Al content, from 1.5 eV (CIS) to 1.9 eV (CIAS-20% and CIAS-50%). Both deposition methods were compared using cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The large anodic to cathodic peak potential difference (ΔE_p) demonstrates the electrochemical irreversibility of the redox processes at the semiconducting electrodes. CVs of thinner (less resistive) and more homogeneous films obtained by AJP generally show current densities about 2-3 times higher than those obtained by direct deposition. However, their ΔE_p values are larger, which could be due to surface oxidation of the AJP deposited materials. Among the samples prepared by direct deposition, better activity of the CIAS-50% film may be ascribed to its lower thickness (more friable deposit). On the other side, lower activity of the CIAS-10% electrode can be associated with the greater crystalline impurity content of this film (LiInS_2 , AlInS_3).

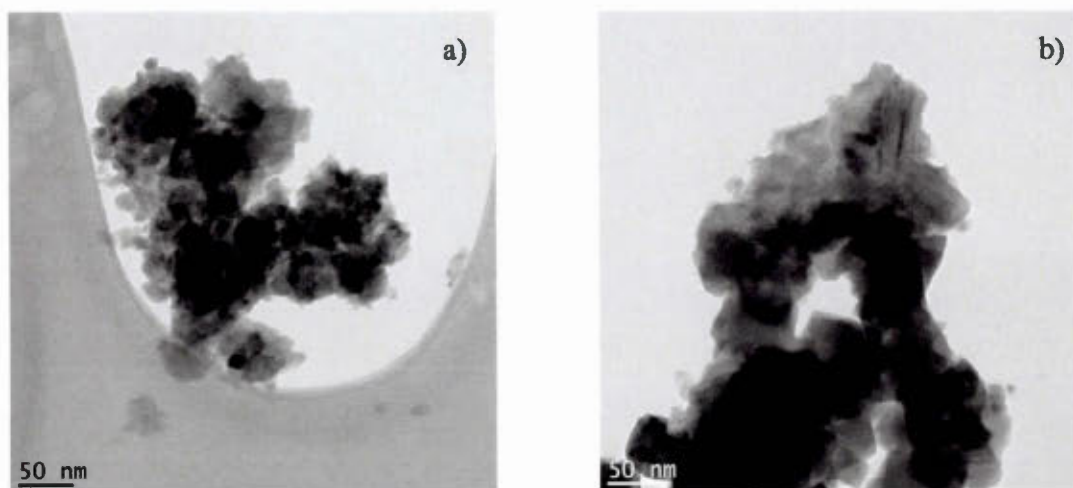
EIS measurements demonstrate *n*-type conductivity for all the samples, in good agreement with the chemical analyses with (In+Al)/Cu ratios > 1 . Majority charge

carrier densities (n_d) were found to be smaller for all CIAS compositions compared to CIS, which may be explained by the incomplete insertion of Al into the crystalline structure. However, n_d values increase with Al content, as expected, suggesting enhanced Al insertion into the structure. n_d values for AJP deposited films were found to be close to 2 times higher than those obtained by direct deposition, which could be due to surface oxidation during the deposition process. CIS films possess more negative flatband potential (V_{fb}) values than the CIAS films, leading to less negative Fermi levels (E_F). This will contribute to give larger open-circuit photovoltages and photocurrents in electrochemical photovoltaic cells. However, the greater crystallinity of CIAS films will help to decrease the electron-hole recombination and hence to increase the measured photocurrents. Redox couples with more negative Fermi levels than the thiolate/disulfide couple used in this work will be studied in a near future in real devices containing CIS or CIAS semiconductor to enhance the photovoltaic characteristics.

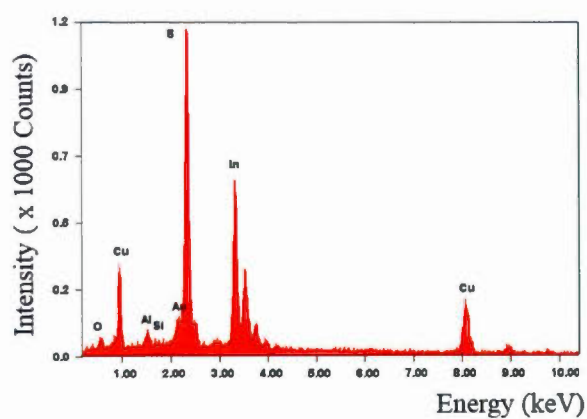
3.2.7 Acknowledgments

The authors are grateful to the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), through the Photovoltaic Innovation Network, and to Hydro-Quebec Research Institute (IREQ) for financial support. Mary Hanna thanks Université du Québec à Montréal (UQÀM) for having been granted scholarships. Michel Preda (Département des sciences de la Terre et de l'atmosphère, UQAM) is acknowledged for his assistance relative to the XRD analyses.

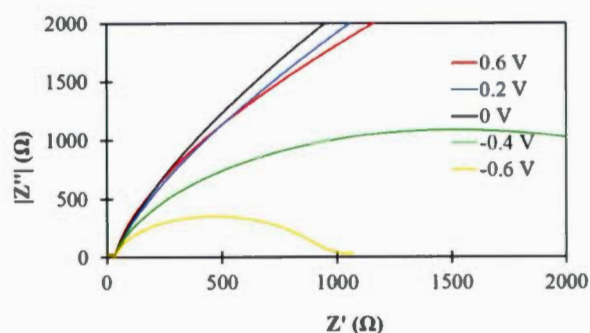
3.2.8 Appendix



A.1. TEM images of a) CIS and b) CIAS-10% nanoparticles annealed at 500 °C for 3 h under vacuum; 50 nm scale. CIS: CuInS_2 ; CIAS: $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{S}_2$.



A.2. EDX spectrum of CIAS-10% annealed at 500 °C for 3 h under vacuum. CIAS: $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{S}_2$.



A.3. Nyquist plots of a CIAS-5% film obtained by aerosol jet printing, registered in dark conditions at various potentials (V vs Ag/Ag⁺). Solution containing the redox couple 100 mM (H⁺)T⁻ / 20 mM T₂, with 300 mM TBAP in acetonitrile. CIAS: Cu(In,Al)S₂.

3.2.9 References

- [1] H.J. Moller, Semiconductors for solar cells, Artech House Edition, Boston, 1993.
- [2] M. Krunk, O. Bijakina, T. Varema, V. Mikli, E. Mellikov, Structural and optical properties of sprayed CuInS₂ films, Thin Solid Films. 338 (1999) 125–130.
- [3] J.M. Meese, J.C. Manthuruthil, D.R. Locker, CuInS₂ diodes for solar energy conversion, Bulletin of the American Physical Society. 20 (1975) 696–703.
- [4] H. Goto, Y. Hashimoto, K. Ito, Efficient thin film solar cell consisting of TCO/CdS/CuInS₂/CuGaS₂ structure, Thin Solid Films. 451–452 (2004) 552–555. doi:10.1016/j.tsf.2003.11.045.

- [5] G.H. Yue, X. Wang, L.S. Wang, W. Wang, D.L. Peng, Synthesis of single crystal CuAlS₂ nanowires via a low temperature direct polyol route, Phys. Lett. Sect. A Gun. At. Solid State Phys. 372 (2008) 5995–5998.
- [6] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T.M. Friedlmeier, M. Powalla, Properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%, Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett. 9 (2015) 28–31. doi:10.1002/pssr.201409520.
- [7] S. Marsillac, P.D. Paulson, M.W. Haimbodi, R.W. Birkmire, W.N. Shafarman, High-efficiency solar cells based on Cu(InAl)Se₂ thin films, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 1350–1352. doi:10.1063/1.1499990.
- [8] A.D. Compaan, Photovoltaics: Clean power for the 21st century, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 90 (2006) 2170–2180. doi:10.1016/j.solmat.2006.02.017.
- [9] D. Dwyer, I. Repins, H. Efstathiadis, P. Haldar, Selenization of co-sputtered CuInAl precursor films, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 94 (2010) 598–605. doi:10.1016/j.solmat.2009.12.005.
- [10] F. Smaïli, Growth of single-phase Cu(In, Al)S₂ thin films by thermal evaporation, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 54 (2011) 10304. doi:10.1051/epjap/2011100498.
- [11] N. Jebbari, B. Ouertani, M. Ramonda, C. Guasch, N.K. Turki, R. Bennaceur, Structural and Morphological studies of CuIn_(1-x)Al_xS₂ deposited by spray on various substrates, Energy Procedia. 2 (2010) 79–89. doi:10.1016/j.egypro.2010.07.014.
- [12] B. Munir, R.A. Wibowo, E.S. Lee, K.H Kim, One step deposition of Cu(In_{1-x}Al_x)Se₂ thin films by RF magnetron sputtering, J Ceram Process Res. 8 (2007)

252-255.

- [13] M. Dhanam, B. Kavitha, S. Velumani, An investigation on silar $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)\text{Se}_2$ thin films, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 174 (2010) 209–215. doi:10.1016/j.mseb.2010.03.028.
- [14] B. Kavitha, M. Dhanam, In and Al composition in nano- $\text{Cu}(\text{InAl})\text{Se}_2$ thin films from XRD and transmittance spectra, *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.* 140 (2007) 59–63. doi:10.1016/j.mseb.2007.03.011.
- [15] J. Olejníček, L.E. Flannery, S.A. Darveau, C.L. Exstrom, Š. Kment, N.J. Ianno, R.J. Soukup, $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{S}_2$ thin films prepared by sulfurization of metallic precursors, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 10020–10024. doi:10.1016/j.jallcom.2011.08.016.
- [16] T. Hayashi, T. Minemoto, G. Zoppi, I. Forbes, K. Tanaka, S. Yamada, T. Araki, H. Takakura, Effect of composition gradient in $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$ solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 93 (2009) 922–925. doi:10.1016/j.solmat.2008.11.007.
- [17] A. Hammami, B. Marsan, F. Courtel, M. Morin, Processes for Preparing Chalcopyrite-Type Compounds and Other Inorganic Compounds, U.S. Patent No. 7591990 B2, 22 Sept. 2009; Canadian Patent No. 2604495 C, 13 July 2010.
- [18] F.M. Courtel, A. Hammami, R. Imbeault, G. Hersant, R.W. Paynter, B. Marsan, M. Morin, Synthesis of n-type CuInS_2 Particles Using N-methylimidazole, Characterization and Growth Mechanism, *Chem. Mater.* 22 (2010) 3752–3761. doi:10.1021/cm900601k.
- [19] F.M. Courtel, Synthèses colloïdales de particules de CuInS_2 pour application en cellule photovoltaïque électrochimique. Ph.D. Thesis, Institut National de la

Recherche Scientifique, Varennes, Canada; Université du Québec à Montréal, Montreal, Canada, 2007.

- [20] H. Hahn, Powder Diffraction File of Inorganic Phases, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Newtown Square, PA, 1953, Card 27-0159.
- [21] H. Hahn, Powder Diffraction File of Inorganic Phases, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Newtown Square, PA, 1953, Card 72-1071.
- [22] J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Mater. Res. Bull.*, 3 (1968) 37-46. doi:10.1016/0025-5408(68)90023-8.
- [23] E. Arici, N.S. Sariciftci, D. Meissner, Hybrid solar cells based on nanoparticles of CuInS₂ in organic matrices, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 165–170. doi:10.1002/adfm.200390024.
- [24] F. Payment, Électrodéposition du semi-conducteur ternaire CuInS₂ pour utilisation dans une cellule photovoltaïque électrochimique. M.Sc. Thesis, Université du Québec à Montréal, Montreal, Canada, 2003.
- [25] E. Shouji, D.A. Buttry, A Mechanistic Study of the Influence of Proton Transfer Processes on the Behavior of Thiol/Disulfide Redox Couples, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 2239–2247. doi:10.1021/jp984591f.
- [26] K. Gelderman, L. Lee, S.W. Donne, Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott-Schottky Equation, *J. Chem. Educ.* 84 (2007) 685-688. doi: 10.1021/ed084p685
- [27] H.F. Wolf, *Semiconductors*, Wiley-Interscience, New York, 1971.

- [28] E. Mahé, F. Rouelle, I. Darolles, D. Devilliers, Electrochemical characterization of silicon electrodes: Part 1: Capacitance-Voltage Method, *J. New Mat. Electrochem. Systems.* 9 (2006) 257-268.

CHAPITRE IV

CONCLUSION

4.1 Sommaire

Ce projet de maîtrise consiste en la synthèse et la caractérisation de nanoparticules semi-conductrices $n\text{-Cu}_{1.0}(\text{In}_{1.05-x}\text{Al}_x)\text{S}_{2.1}$ (CIAS) via une méthode colloïdale utilisant le solvant et agent complexant N-méthylimidazole. Plus précisément, les buts étaient d'élaborer un protocole de synthèse pour le CIAS, basé sur celui de son prédécesseur le $\text{Cu}_{1.0}\text{In}_{1.05}\text{S}_{2.1}$ (CIS), en plus d'analyser la substitution partielle de l'indium par l'aluminium dans la structure du CIAS. Les propriétés chimiques, physico-chimiques, optiques et électrochimiques des différentes compositions en aluminium ($\text{Al}/(\text{In}+\text{Al}) = 0; 0,05; 0,10; 0,20$ et $0,50$) ont été analysées.

Les analyses DRX ont démontré que la phase chalcopirite, retrouvée chez le CIS, est préservée pour le semi-conducteur quaternaire CIAS. Un léger décalage des pics de la phase chalcopirite, vers des valeurs de 2θ plus élevées, devrait théoriquement être visible pour les différentes compositions de CIAS, ce qui ne semble pas être le cas dans cette étude. Ceci pourrait être dû à l'insertion incomplète de l'aluminium dans la structure du CIAS, de ce fait formant des composés secondaires à base d'aluminium tel le AlInS_3 , retrouvé sur les diffractogrammes présentés. Il a aussi été noté que la cristallinité est augmentée non-linéairement avec la concentration en aluminium, ce qui

est traduit par une augmentation de la taille des cristallites. Comme précisé plus tôt, des cristallites de plus grande taille impliquent une diminution probable des recombinaisons électrons/trous lors de l'illumination de la cellule photovoltaïque, menant ainsi à un meilleur photo-courant. Cette incomplète insertion de l'aluminium peut également se faire voir par les analyses UV-Vis, où l'augmentation de la valeur de la bande interdite du semi-conducteur n'est pas linéaire avec l'augmentation de la concentration en aluminium. En effet, les valeurs de E_g passent de 1,5 eV pour le CIS à 1,9 eV pour les compositions CIAS-20% et CIAS-50%.

La stœchiométrie des matériaux a été analysée sur les poudres de CIAS par EDX et ICP. Les deux méthodes confirment un excès d'éléments du groupe III (Al et In) par rapport au groupe I (Cu), laissant donc croire qu'il s'agit d'une semi-conductivité de type n ($Al+In > 1$). Les analyses électrochimiques, soit la voltampérométrie cyclique (VC) ainsi que la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), ont été effectuées sur des films produits par deux méthodes, soit par dépôt direct et par déposition par jet aérosol, résultant en des films d'épaisseurs moyennes de 15 et 1 μm respectivement. Les analyses VC illustrent que dans les deux cas, le couple redox utilisé, soit le couple T_2/T^- , démontre une irréversibilité électrochimique aux électrodes semi-conductrices de CIS et de CIAS; l'absorption d'une couche de thiolates à la surface de l'électrode, affectant ainsi le transfert des électrons, pourrait contribuer à cette situation. Cette irréversibilité est davantage remarquée dans le cas de la déposition par jet aérosol, impliquant la possible oxydation et modification de la surface des électrodes durant le processus de déposition. Par contre, les densités des courants de réduction et d'oxydation pour cette méthode s'avèrent à être de 2 à 3 fois supérieures à celles obtenues par dépôt direct. Ceci est directement dû à l'épaisseur des films, considérant que la résistivité électrique d'un film augmente avec son épaisseur. L'utilisation de PVdF pour la déposition directe a aussi un impact sur la résistivité du film, malgré sa

faible concentration (0,5 %). Cependant, ce polymère reste nécessaire pour l'adhésion des particules de CIS et de CIAS au verre ITO.

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet, entre autres, la détermination de la position du niveau de Fermi du semi-conducteur ($E_{F,sc}$) et ce, par la détermination du potentiel de bande plate (V_{BP}), en plus d'obtenir les valeurs de facteur de rugosité (F.R.) et de densité de porteurs de charge majoritaires (n_d). Par les pentes des courbes de Mott-Schottky, il a été possible de conclure que toutes les compositions de CIAS sont de type n , comme démontré par les analyses chimiques. Ensuite, il a été prouvé que les valeurs de densités de porteurs de charge majoritaires sont plus élevées pour le CIS que pour les différentes compositions de CIAS et ce, pour les deux méthodes de déposition. Dans le cas du CIAS, les valeurs de n_d augmentent avec la concentration en aluminium tel qu'attendu, confirmant une fois de plus que l'insertion de l'aluminium est incomplète, mais augmente avec sa concentration. Les valeurs de n_d obtenues par déposition par jet aérosol sont jusqu'à deux fois supérieures à celles obtenues par déposition directe. Ceci pourrait encore être dû à l'oxydation de la surface de l'électrode durant la déposition. Il est important de préciser que la détermination des valeurs de n_d dépend fermement du facteur de rugosité. Cependant, ce dernier n'affecte pas la tendance générale observée. Finalement, les valeurs de potentiels de bande plate obtenues pour les deux méthodes de déposition sont relativement similaires. Néanmoins, le niveau de Fermi du CIS est plus positif que ceux obtenus pour les différentes compositions de CIAS, ce qui mènerait théoriquement à des valeurs de potentiel en circuit ouvert et de photo-courant plus élevées que pour le CIAS dans des cellules photovoltaïques

4.2 Travaux futurs

Ce projet de maîtrise présente les premiers résultats d'analyses des nanoparticules de $n\text{-Cu}_{1.0}(\text{In}_{1.05-x}\text{Al}_x)\text{S}_{2.1}$ synthétisées avec la méthode colloïdale développée dans notre laboratoire. C'est pourquoi ce projet émergent donne suite à plusieurs possibilités de travaux de recherche. Premièrement, il serait intéressant de poursuivre plus en profondeur les caractérisations physico-chimiques de surface du $n\text{-CIAS}$, que ce soit pour les films produits par dépôt direct ou par impression par jet aérosol. Comme vu précédemment, les méthodes de déposition affectent énormément la nature du matériau et l'étude de la surface de l'électrode permettrait de mieux comprendre et d'interpréter les réponses électrochimiques. Quelques tentatives de synthèse du composé CuAlS_2 ont été faites dans le but de vérifier la compatibilité de ce nouveau composé ternaire avec la méthode de synthèse colloïdale actuelle. Le protocole de synthèse doit être ajusté en fonction de ce matériau, principalement au niveau des températures réactionnelles, considérant que ce dernier possède des propriétés distinctes de celles du CuInS_2 . Pour ce qui est maintenant du CIS type p , ce composé est présentement à l'étude dans notre laboratoire. Une fois ses propriétés déterminées, il sera alors intéressant de fabriquer et de caractériser une cellule solaire à jonction $p\text{-}n$ en établissant la jonction entre deux couches de CIAS, $n\text{-Cu}_{1.0}(\text{In}_{1.05-x}\text{Al}_x)\text{S}_{2.1} \mid p\text{-Cu}_{1.0}(\text{In}_{1.05-x}\text{Al}_x)\text{S}_{2.1}$.

ANNEXE A

FIGURES COMPLÉMENTAIRES AUX RÉSULTATS

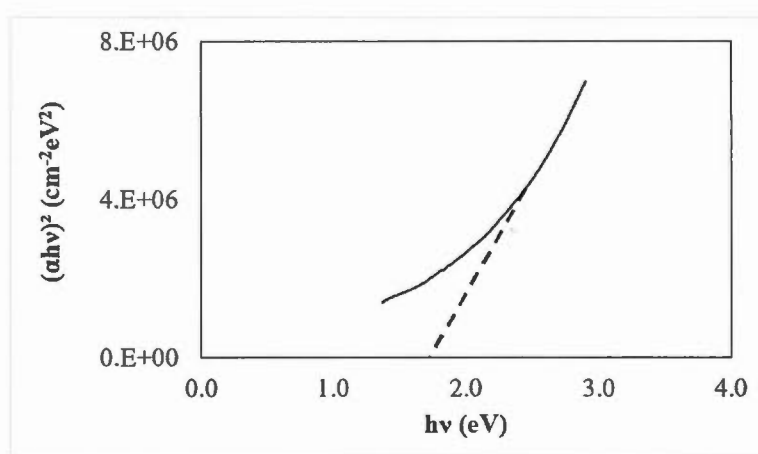


Figure A.1 Courbe de $(\alpha h\nu)^2$ versus l'énergie des photons ($h\nu$) pour un film de CIAS-5% déposé sur un substrat ITO. Les particules semi-conductrices ont été recuites durant 3 h à 500 °C sous vide.

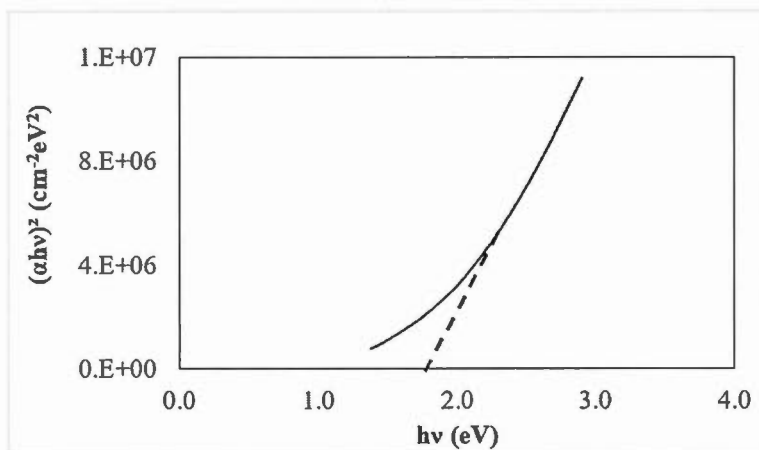


Figure A.2 Courbe de $(\alpha h\nu)^2$ versus l'énergie des photons ($h\nu$) pour un film de CIAS-10% déposé sur un substrat ITO. Les particules semi-conductrices ont été recuites durant 3 h à 500 °C sous vide.

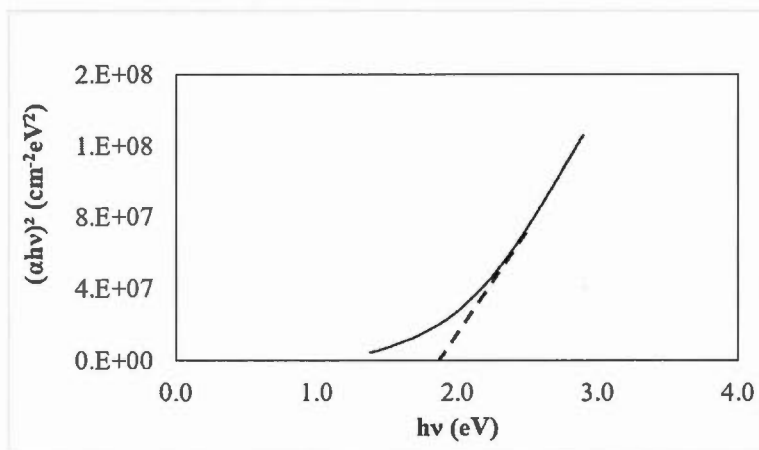


Figure A.3 Courbe de $(\alpha h\nu)^2$ versus l'énergie des photons ($h\nu$) pour un film de CIAS-20% déposé sur un substrat ITO. Les particules semi-conductrices ont été recuites durant 3 h à 500 °C sous vide.

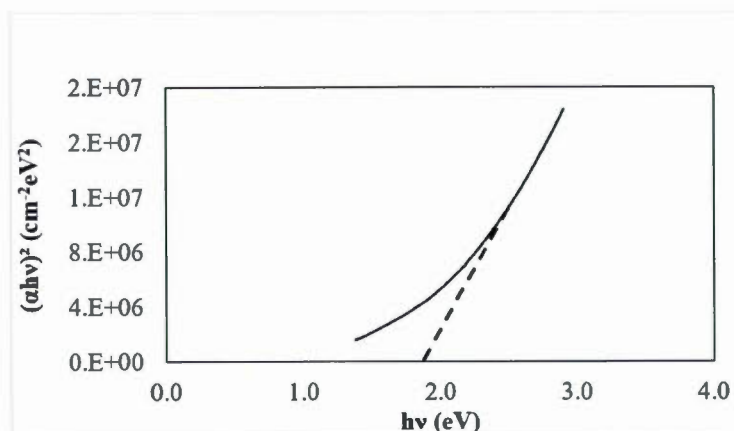


Figure A.4 Courbe de $(\alpha h\nu)^2$ versus l'énergie des photons ($h\nu$) pour un film de CIAS-50% déposé sur un substrat ITO. Les particules semi-conductrices ont été recuites durant 3 h à 500 °C sous vide.

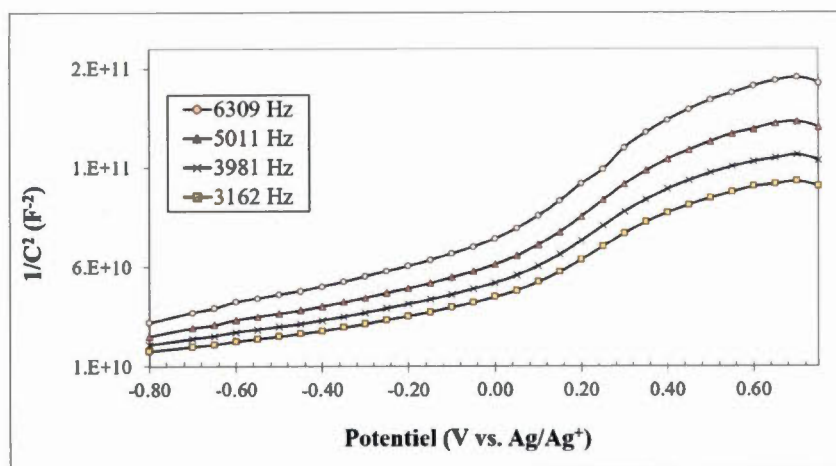


Figure A.5 Courbes de Mott-Schottky d'un film de CIS déposé par impression par jet aerosol et enregistré dans l'obscurité à différentes fréquences. La solution électrolytique est composée du couple redox $(H^+)T^- / T_2$ (100 mM/ 20 mM) et de TBAP (300 mM) dans l'acétonitrile.

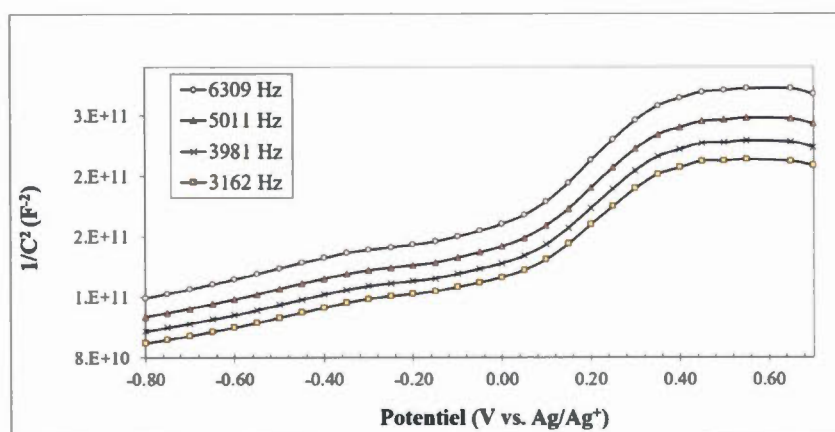


Figure A.6 Courbes de Mott-Schottky d'un film de CIAS-10% déposé par impression par jet aerosol et enregistré dans l'obscurité à différentes fréquences. La solution électrolytique est composée du couple redox $(H^+)T^- / T_2$ (100 mM/ 20 mM) et de TBAP (300 mM) dans l'acétonitrile.

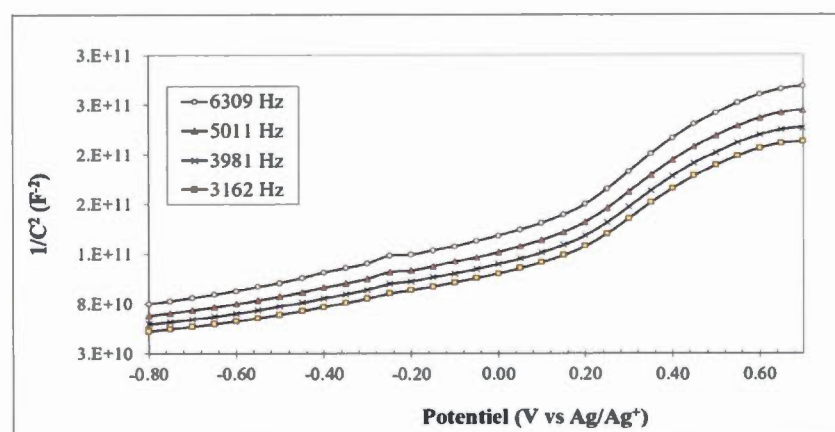


Figure A.7 Courbes de Mott-Schottky d'un film de CIAS-20% déposé par impression par jet aerosol et enregistré dans l'obscurité à différentes fréquences. La solution électrolytique est composée du couple redox $(H^+)T^- / T_2$ (100 mM/ 20 mM) et de TBAP (300 mM) dans l'acétonitrile.

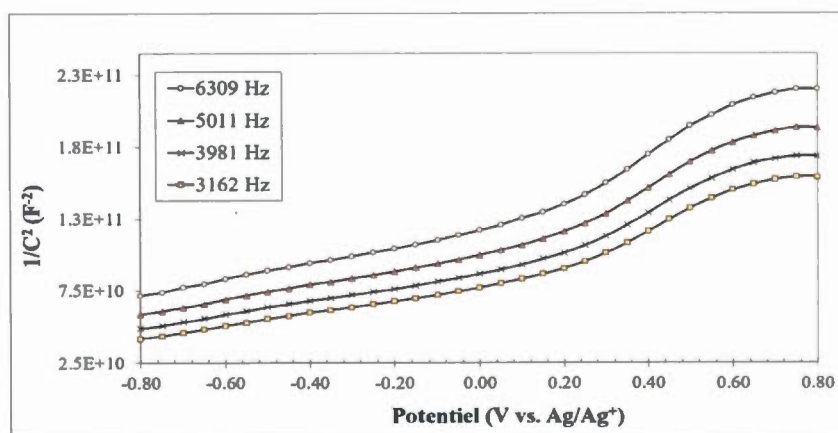


Figure A.8 Courbes de Mott-Schottky d'un film de CIAS-50% déposé par impression par jet aerosol et enregistré dans l'obscurité à différentes fréquences. La solution électrolytique est composée du couple redox $(H^+)T^- / T_2$ (100 mM/ 20 mM) et de TBAP (300 mM) dans l'acétonitrile.

RÉFÉRENCES

1. International Energy Agency. (12 Novembre 2013). *Redrawing the energy-climate map: World energy outlook special report*. Récupéré de https://www.iea.org/media/freepublications/weo/WEO2013_Climate_Excerpt_ES_WEB.pdf
2. Renewable Policy Network for the 21st Century. (2014). *Renewables 2014: Global Status Report*. Récupéré de http://www.ren21.net/Portals/0/documents/Resources/GSR/2014/GSR2014_full%20report_low%20res.pdf
3. Labouret, A., Cumunel, P., Braun, J.-P. et Faraggi, B. (2010). *Cellules solaires, Les bases de l'énergie photovoltaïque* (5^e édition). Paris, Dunod : Éditions techniques et scientifiques françaises.
4. Brigand, S. (2011). *Installations solaires photovoltaïques*. Paris : Éditions Le Moniteur.
5. Courtel, F. (2007). *Synthèses colloïdales de particules de CuInS₂ pour application en cellule photovoltaïque électrochimique*. (Thèse de doctorat). Université du Québec à Montréal et Institut National de la Recherche Scientifique, Centre Énergie, Matériaux et Télécommunications.
6. Payment, F. (2003). *Électrodéposition du semi-conducteur ternaire CuInS₂ pour utilisation dans une cellule photovoltaïque électrochimique*. (Mémoire de maîtrise). Université du Québec à Montréal.
7. Perlin, J. (2004). *The silicon solar cell turns 50*. National Renewable Energy Laboratory Report No. BR-520-33947. Récupéré de http://www.nrel.gov/education/pdfs/educational_resources/high_school/solar_cell_history.pdf
8. National Center for Photovoltaics. (2015). *Best Research-Cell Efficiencies*. Récupéré de http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg

9. Hayashi, T., Minemoto, T., Zoppi, G., Forbes, I., Tanaka, K., Yamada S., Araki, T. et Takakura H. (2009). Effect of composition gradient in Cu(In,Al)Se₂ solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(6-7), 922-925.
10. Courtel, F.M., Hammami, A., Imbeault, R., Hersant, G., Paynter, R.W., Marsan. B., et Morin, M. (2010). Synthesis of n-type CuInS₂ particles using N-methylimidazole, characterization and growth mechanism. *Chemistry of Materials*, 22(12), 3752-3761.
11. Philias, J-M., et Marsan, B. (1999). All-solid-state photoelectrochemical cell based on a polymer electrolyte containing a new transparent and highly electropositive redox couple. *Electrochimica Acta*, 44(17), 2915-2926.
12. Bourguignon, B., et Marsan, B. (2009). Electrode Having a CoS Layer Thereon, Process of Preparation, and Uses Thereof. *Brevet canadien* 2544073 A1 (2007); *Brevet américain* #20050089681 A1.
13. Hanna, M., Cherfouh, H., Bolduc. Antoine., Izquierdo, R., et Marsan, B. (2016). Synthesis and characterization of semiconducting Cu_{1.0}(In_{1.05-x}Al_x)S_{2.1} nanoparticles and films. *Thin Solid Films*, soumis.
14. Moller, H.J. (1993). *Semiconductors for solar cells*; Boston: Artech House Edition.
15. «Seamless integration of thin-film PV». International Solar, PV Management magazine, Issue 2015 : 14-15.
16. Chopra, K. L. et Das, S. R. (1983). *Thin films solar cells*. New York: Plenum Press.
17. Amin, N. (2011). Promises of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells from the perspective of material properties, fabrication methods and current research challenges. *Journal of Applied Sciences*, 11(3), 401-410.
18. Häberlin, Heinrich. (2012). *Photovoltaics system design and practice*, Chichester: John Wiley et Sons, Ltd. Récupéré de <http://books.google.com/>
19. Rockett, A. A. (2010). Current status and opportunities in chalcopyrite solar cells. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 14(6), 143-148.
20. Scheer Roland et Hans-Werner Schock. (2011). *Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices*, Weiheim, Germany: Wiley-VCH. Récupéré de <http://books.google.com/>

21. Albin, David S. et , Anderson, T. (2013). *CdTe thin film solar cells and module tutorial*, 42nd IEEE Photovoltaics Specialists Conference. Actes du colloque, 13 juin 2013, New Orleans, États-Unis. Récupéré de <http://www.nrel.gov/docs/fy15osti/64425.pdf>
22. Meyer, M., Wallberg, C., Kurihara, K., et Fendler, J.H. (1984). Photosensitized charge separation and hydrogen production in reversed micelle entrapped platinized colloidal cadmium sulphide. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (2), 90-91.
23. Streetman, Ben G. et Sanjay, Banerjee (2000). *Solid State electronic Devices* (5th ed.). New Jersey: Prentice Hall. p. 524.
24. Yablonovitch, E., Miller, O. D., et Kurtz, S. R. (2012). *The opto-electronic physics that broke the efficiency limit in solar cells*. 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Actes du colloque. 3-8 juin 2012, Austin, TX; États-Unis. Récupéré de www.scopus.com
25. Mattos L.S., Scully S.R., Syfu, M., Olson, E., Lin Yang, Ling C., Kayes B.M., et Gang He. (2012). *New module efficiency record: 23.5% under 1-sun illumination using thin-film single-junction GaAs solar cells*. 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Actes du colloque. 3-8 juin 2012, Austin, TX; États-Unis. Récupéré de www.scopus.com
26. Aguilera, I., Vidal, J., Wahnón, P., Reining, L., et Botti S. (2011). First-principles study of the band structure and optical absorption of CuGaS₂. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 84(8).
27. AbuShama, J. A. M., Johnston, S., Moriarty, T., Teeter, G., Ramanathan, K., et Noufi, R. (2004). Properties of ZnO/CdS/CuInSe₂ solar cells with improved performance. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 12(1), 39-45.
28. Schmid M., Klenk R., et Lux-Steiner M.Ch. (2009). Quantitative analysis of cell transparency and its implications for the design of chalcopyrite-based tandems. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(6-7), 874-878.
29. Saad, M., Riazi, H., Bucher E., et Lux-Steiner M.Ch. (1996). CuGaSe₂ solar cells with 9.7% power conversion efficiency. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 62(2), 181-185.

30. Saad M., et Kassis A. (2008). Thermally and light-activated current in ZnO/CdS/CuGaSe₂ single crystal solar cells. *Renewable Energy*, 33(5), 974-978.
31. Gerischer, H., et Gobrecht, J. (1976). On the power-characteristics of electrochemical solar cells. *Berichte Der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics*, 80(4), 327-330.
32. Gerischer, H. et J. Gobrecht. (1978). Instability of cadmium selenide and cadmium sulfide photoanodes in sulfide-polysulfide electrolyte. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, 85 (5) p. 520.
33. Lewis, N. S. (1990). Mechanistic studies of light-induced charge separation at semiconductor/liquid interfaces. *Accounts of Chemical Research*, 23(6), 176-183.
34. Renard, I., Li, H., et Marsan, B. (2003). Ionic properties of non-aqueous liquid and PVDF-based gel electrolytes containing a cesium thiolate/disulfide redox couple. *Electrochimica Acta*, 48(7), 831-844.
35. O'Regan B., et Grätzel M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353(6346), 737-740.
36. Grätzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414(6861), 338-344.
37. Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B. F. E., Ashari-Astani, Tavernelli, I., Rothlisberger, U., Nazeeruddin, M.K. et Grätzel, M. (2014). Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature Chemistry*, 6(3), 242-247.
38. Burschka J., Pellet N., Moon S.-J., Humphry-Baker R., Gao P., Nazeeruddin M.K., et Grätzel M. (2013). Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 499(7458), 316-319.
39. Wang, M., Chamberland, N., Breau, L., Moser, J.-E., Humphry-Baker, R., Marsan, B., Zakeeruddin, S.M. et Grätzel, M. (2010). A Novel Organic Redox Electrolyte Rivals Triiodide/iodide in Dye-Sensitized Solar Cells, *Nature Chemistry*, 2, 385-389.
40. Wang, M., Anghel, A.M., Marsan, B., Ha, N.-L.C., Pootrakulchote, N., Zakeeruddin, S.M. et Grätzel, M. (2009). CoS Supersedes Pt as Efficient Electrocatalyst for Triiodide Reduction in Dye-Sensitized Solar Cells, *JACS*, 131(44), 15976-15977.

41. Neisser, A. (2001). *Gallium as an isovalent substitution in CuInS₂ absorber layer for photovoltaic applications*. (Thèse de doctorat). Freie Universität Berlin. Récupéré de <http://www.diss.fu-berlin.de/diss/content/below/index.xml>
42. Hahn, H., Frank, G., Klinger, W., Meyer, A.D., et Störger G. (1953) Über einige ternäre Chalkogenide mit Chalcopyritestruktur. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, (271), 153-170.
43. Shock, H-W. (2012) Dans *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology: Solar Cells, Chalcopyrite-Based Thin Film* (p. 9394-9411). New York: Springer. Récupéré de <http://download.springer.com>
44. Wagner, S., Shay, J.L., Migliorato, P., et Kasper H.M. (1974). CuInSe₂/CdS heterojunction photovoltaic detectors. *Applied Physics Letters*, 25(8), 434-435.
45. Del Cueto, J.A., Rummel, S., Kroposki, B., et Anderberg, A. (2008). *Long-term performance data and analysis of CIS/CIGS modules deployed outdoors*, Photovoltaic Cell and Module Technologies II. Actes du colloque, 10 et 11 août 2008. San Diego, États-Unis. Récupéré de www.scopus.com
46. Ishizuka S., Yamada A., Fons P.J., Shibata H., et Niki S. (2014). Structural tuning of wide-gap chalcopyrite CuGaSe₂ thin films and highly efficient solar cells: Differences from narrow-gap Cu(In,Ga)Se₂. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 22(7), 821-829.
47. Jackson, P., Hariskos, D., Lotter, E., Paetel, S., Wuerz, R., Menner, R., Wischmann, W., et Powalla, M. (2011). New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19(7), 894-897.
48. Contreras, M.A., Mansfield, L.M., Egaas, B., Li J., Romero, M., Noufi, R., Rudifer-Voigt, E., et Mannstadt, W. (2012). Wide bandgap Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with improved energy conversion efficiency. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20(7), 843-850.
49. Huang, C.-H. (2008). Effects of Ga content on Cu(In,Ga)Se₂ solar cells studied by numerical modeling. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(2-3), 330-334.
50. Ullal, Harin S., Zweibel, Kenneth, et von Roedern, Bolko. (1997). *Current status of polycrystalline thin-film PV technologies*, 26th IEEE Photovoltaic Specialists

Conference. Actes du colloque, 29 septembre-3 octobre 1997, Anaheim, États-Unis. Récupéré de www.scopus.com

51. Yamaguchi, M. (1995). Radiation resistance of compound semiconductor solar cells. *Journal of Applied Physics*, 78(3), 1476-1480.
52. Ishizuka, S., Yamada, A., Fons, P., et Niki, S. (2009). Flexible Cu(In,Ga)Se₂ solar cells fabricated using alkali-silicate glass thin layers as an alkali source material. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 1(1)
53. Jackson, P., Hariskos, D., Wuerz, R., Kiowski, O., Bauer, A., Friedlmeier, T.M., et Powalla, M. (2015). Properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%. *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, 9(1), 28-31.
54. Benmir, A., et Aida, M.S. (2013). Analytical modeling and simulation of CIGS solar cells. *Energy Procedia*, 36 618-627.
55. Hahn, H. (1953). Powder Diffraction File of Inorganic Phases, International Center for Diffraction Data. Swarthmore (USA), 27-0159.
56. Krunk, M., Bijakina, O., Varema, T., Mikli, V., et Mellikov, E. (1999). Structural and optical properties of sprayed CuInS₂ films. *Thin Solid Films*, 338(1-2), 125-130.
57. Meese, J. M., Manthuruthil, J. C., et Locker, D. R. (1975). CuInS₂ diodes for solar energy conversion. *Bulletin of the American Physical Society*. 20, 696-703.
58. Goto, H., Hashimoto, Y., et Ito, K. (2004). Efficient thin film solar cell consisting of TCO/CdS/CuInS₂/CuGaS₂ structure. *Thin Solid Films*, 451-452, 552-555.
59. Lee, S.H., Shin, S.W., Han, J.H., Lee, J.Y., Kang, M.G., Agawane, G.L., Yun, J.H., Moon, J.H., et Kim, J.H. (2012). Effects of Cu/In compositional ratio on the characteristics of CuInS₂ absorber layers prepared by sulfurization of metallic precursors. *Electronic Materials Letters*, 8(2), 191-197.
60. Castro, S.L., Bailey, S.G., Raffaele, R.P., Banger, K.K., et Hepp, A.F. (2004). Synthesis and characterization of colloidal CuInS₂ nanoparticles from a molecular single-source precursor. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(33), 12429-12435.

61. Czekelius C., Hilgendorff M., Spanhel L., Bedja I., Lerch M., Müller G., Bloeck U., Su D-S., et Giersig M. (1999). A simple colloidal route to nanocrystalline ZnO/CuInS₂ bilayers. *Advanced Materials*, 11(8), 643-646.
62. Hammami, A., Marsan, B., Courtel, F. et Morin, M. Processes for Preparing Chalcopyrite-Type Compounds and Other Inorganic Compounds. *Brevet américain* 7591990 B2 (2009); *Brevet canadien* 2604495 C (2010).
63. Yue, G.H., Wang, X., Wang, L.S., Wang, W., et Peng D.L. (2008). Synthesis of single crystal CuAlS₂ nanowires via a low temperature direct polyol route. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, 372(38), 5995-5998.
64. Aksenov, I., et Sato, K. (1992). Visible photoluminescence of zn-doped CuAlS₂. *Applied Physics Letters*, 61(9), 1063-1065.
65. Compaan, A.D. (2006). Photovoltaics: Clean power for the 21st century. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(15), 2170-2180.
66. Marsillac, S., Paulson, P. D., Haimbodi, M. W., Birkmire, R. W., et Shafarman, W. N. (2002). High-efficiency solar cells based on Cu(InAl)Se₂ thin films. *Applied Physics Letters*, 81(7), 1350-1352.
67. Dwyer D., Repins I., Efsthadiadis H., et Haldar P. (2010). Selenization of co-sputtered CuInAl precursor films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(3), 598-605.
68. Smaïli, F. (2011). Growth of single-phase Cu(InAl)S₂ thin films by thermal evaporation. *EPJ Applied Physics*, 54(1).
69. Jebbari, N., Ouertani, B., Ramonda, M., Guasch, C., Turki, N.K., et Bennaceur, R. (2010). Structural and morphological studies of CuIn_(1-x)Al_xS₂ deposited by spray on various substrates. *Energy Procedia*, 2(1) 79-89.
70. Munir, B., Wibowo, R.A., Lee, E.S., et Kim, K.H. (2007). One step deposition of Cu(In_{1-x}Al_x)Se₂ thin films by RF magnetron sputtering. *Journal of Ceramic Processing Research*, 8(4), 252-255.
71. Dhanam, M., Kavitha B., et Velumani, S. (2010). An investigation on SILAR Cu(In_{1-x}Al_x)Se₂ thin films. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 174(1-3), 209-215.

72. Kavitha, B., et Dhanam, M. (2007). In and al composition in nano-Cu(InAl)Se₂ thin films from XRD and transmittance spectra. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 140(1-2), 59-63.
73. Olejníček, J., Flannery, L.E., Darveau, S.A., Exstrom, C.L., Kment, Š., Ianno, N.J., et Soukup, R.J. (2011). CuIn_{1-x}Al_xS₂ thin films prepared by sulfurization of metallic precursors. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(41), 10020-10024.
74. Courtel, F.M., Paynter, R.W., Marsan, B., et Morin, M. (2009). Synthesis, characterization, and growth mechanism of n-type CuInS₂ colloidal particles. *Chemistry of Materials*, 21(16), 3752-3762.
75. Shouji, E., et Buttry, D. A. (1999). A mechanistic study of the influence of proton transfer processes on the behavior of thiol/disulfide redox couples. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(12), 2239-2247.
76. Stern, D. A., Wellner, E., Salaita, G. N., Laguren-Davidson, L., Lu, F., Batina, N., Frank, D.G., Zapien, D.C., Walton, N., et Hubbard, A. T. (1988). Adsorbed thiophenol and related compounds studied at Pt(111) electrodes by EELS, Auger spectroscopy, and cyclic voltammetry. *Journal of the American Chemical Society*, 110(15), 4885-4893.
77. Bard, A.J. et Faulkner, L.R. (2000). *Electrochemical Methods: fundamentals and applications*. (2e Édition). New-York: Wiley.
78. Scribner Associates. *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Powerful and Cost Effective Tool for Fuel Cell Diagnostics*. [Tutoriel]. Récupéré de <http://www.scribner.com/files/tech-papers/Scribner%20Associates%20-%20Electrochemical%20Impedance%20Spectroscopy%20for%20Fuel%20Cell%20Research.pdf>
79. Gagné, R. R., Koval, C. A., et Lisensky, G. C. (1980). Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements. *Inorganic Chemistry*, 19(9), 2854-2855.